UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN AKTIVITÄT VON RUßEN UND AKTIVKOHLE

ROMAN KURTH

1979

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Rußen und Aktivkohlen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereich für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Roman Kurth

München 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiss

Tag der mündl. Prüfung: 31.07.1979

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1974 bis Juni 1979 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.P. Boehm ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.P. Boehm danke ich für zahlreiche Hinweise und Verbesserungsvorschläge bei der Ausführung und Niederschrift dieser Arbeit, sowie für die finanzielle Unterstützung, die mir die Anfertigung erst ermöglichte.

Fräulein D. Stiefenhofer danke ich für die sorgfältige Durchführung zahlreicher Messungen, desgleichen Fräulein H. Siouta sowie den Herren H. Koschine, D. Dünnwald und D. Schuppan, die in ihren Fortgeschrittenenpraktika einige Meßreihen bearbeiteten, und Fräulein M. Zuckmantel, die im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit einige interessante Aspekte zu dieser Arbeit beitrug.

Mein Dank gilt weiter den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Boehm, und hier ganz besonders Dipl.-Chemiker Robert Schlögl, für die Durchführung einiger Messungen sowie die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

"Catalysis is still more an art than a science"

D.D. Eley

I N H A L T

		Seite
I.	Einleitung	
I. 1.	Das Wesen der Katalyse	1
2.	Ruße und Aktivkohlen	5
2.1.	Ruße	5
2.2.	Aktivkohlen	9
2.3.	Oberflächenverbindungen	10
3.	Das Bändermodell von Kohlenstoff	11
4.	Kohlenstoff als Katalysator	14
5.	Aufgabenstellung	19
II.	Experimenteller Teil	20
II. 1.	Verwendete Kohlenstoffe und ihre Herstellung	20
1.1.	Aktivkohlen und Zuckerkohlen	20
1.2.	Ruße	20
1.3.	Schlüssel für Kurzbezeichnungen	21
2.	Charakterisierung der verwendeten Kohlenstoffe	22
2.1.	Spezifische Oberfläche	22
2.2.	Bestimmung sauerer und basischer Oberflächengruppen	22
2.3.	Aschegehalt	23
2.4.	Stickstoffgehalt	23
2.5.	Ascheanalyse	28
2.6.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	30
3.	Oxidation schwefliger Säure	31
3.1.	Experimentelle Grundlagen	31
3.2.	Versuchsbeschreibung	33
3.3.	Ergebnisse	36
3.3.1.	Allgemeine Betrachtungen zum Kurvenverlauf	36
3.3.2.	Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe	39
3.3.3.	Einfluß der Temperaturbehandlung	41
3.3.4.	Einfluß der Oberflächenbehandlung	46
3.3.5.	Einfluß des pH-Wertes	52

		Seite
3.3.6.	Vergiftungsreaktionen	61
	a) Zusatz organischer Stoffe	61
	b) Elektrolytzusatz	62
3.3.7.	Katalytische Aktivität verschiedener Metallchelatkomplexe, dispergiert auf Kohlenstoff	65
3.3.8.	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	69
	a) Experimentelle Grundlagen	69
	b) Ergebnisse	72
3.3.9.	Probendotierung	82
3.4.	Zusammenfassung	86
4.	Oxalsäureoxidation	88
4.1.	Experimentelle Grundlagen	88
4.2.	Versuchsbeschreibung	91
4.3.	Ergebnisse	93
4.3.1.	Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe	93
4.3.2.	Einfluß der Oxalsäurekonzentration und des pH-Wertes	94
4.3.3.	Einfluß der Probenreinigung und der thermischen Vorbehandlung	100
4.3.4.	Untersuchungen zur Adsorption von Oxalsäure an der Katalysatoroberfläche	104
4.3.5.	Vergiftungsreaktionen	107
4.3.6.	Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes	111
4.3.7.	Berechnung der Aktivierungsenergie	113
4.3.8.	Katalytische Aktivität von Metallchelatkomplexen auf Kohlenstoffträgern	114
4.4.	Zusammenfassung	116
5.	Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen	118
5.1.	Theoretische Grundlagen	118
5.2.	Beschreibung der Meßapparatur	119
5.3.	Versuchsdurchführung	122
5.4.	Ergebnisse	126
5.4.1.	Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe	126
5.4.2.	Einfluß der Probenreinigung	128
5.4.3.	Einfluß der Probendotierung	131
5.4.4.	Aktivität von CoTAA auf verschiedenen Kohlenstoffträgern	132

Seite

5.5. Zusammenfassung 133

6. Zersetzung von Wasserstoffperoxid 135

6.1. Allgemeines 135

6.2. Beschreibung der Meßapparatur 135

6.3. Versuchsdurchführung 136

6.4. Ergebnisse 138

6.4.1. Theoretische Grundlagen zur Auswertung 138

6.4.2. Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe 140

6.4.3. Einfluß der Vorbehandlungstemperatur 141

6.4.4. pH-Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit 144

6.5. Zusammenfassung 146

III. Gesamtzusammenfassung 147

IV. Anhang

V. Literaturverzeichnis

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547009_0011

I. Einleitung

I. 1. Das Wesen der Katalyse

1836 faßte Berzelius die zu dieser Zeit bekannten Tatsachen über katalytische Reaktionen etwa so zusammen: "Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß bestimmte Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft zu den Reaktanden die bei der gegebenen Temperatur schlummernde Verwandtschaft zwischen diesen zu erwecken vermögen, so daß sich infolge derselben die Elemente zu einem zusammengesetzten Körper in Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."
Kurz zuvor, 1833, hatte Mitscherlich für die gleiche Erscheinung den Begriff Kontaktwirkung eingeführt. Die wirksamen Stoffe bezeichnete er als Kontaktstoffe.
Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts gelang es W. Ostwald, die Geschwindigkeit einer Umsetzung als Maß für die Katalyse einzusetzen. Er erhielt so eine exaktere Definition, indem er formulierte: "Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert."
Man unterschied nach dieser Definition die positive Katalyse, die zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führte, und die negative Katalyse, begleitet von einem Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit.
Bei der Untersuchung zahlreicher katalytischer Reaktionen zeigte sich aber, daß man den Begriff Katalysator vielfältiger anlegen mußte. Es wurden nämlich Reaktionen gefunden, die in Abwesenheit von Katalysatoren überhaupt nicht abliefen, obwohl sie nach Lage des Gleichgewichtes möglich wären. Darüberhinaus besaßen viele Katalysatoren selektive Fähigkeiten, eine Reaktion gezielt zu einem bestimmten Endprodukt zu führen. Gleiche Ausgangsstoffe konnten durch die Wahl des Katalysators zu verschiedenen Endprodukten reagieren.
Unter Berücksichtigung dieser Tatsache definierte A. Mittasch 1933: "Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine Reaktion hervorruft, ihre Geschwindigkeit verändern oder sie in eine bestimmte

Richtung lenken kann, der jedoch in der Gleichung des chemischen Umsatzes nicht auftritt."
In fast allen Fällen beruht die Wirkung eines Katalysators in der Bildung instabiler Zwischenprodukte mit einem Reaktionspartner, die leicht unter Rückbildung des Katalysators zu den gewünschten Endprodukten weiterreagieren. Dabei erfordern die einzelnen Teilreaktionen eine geringere Aktivierungsenergie als die direkte Reaktion ohne Katalysator. Als Folge davon erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit trotz der größeren Anzahl der Teilreaktionen.
Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Aktivierungsenergie für eine einfache Reaktion, einmal ohne und einmal mit Katalysator.

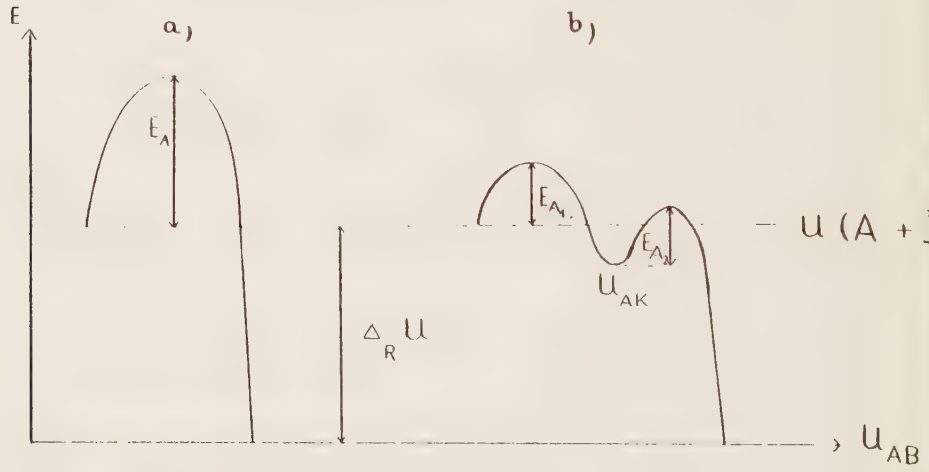


Abb. 1 Verlauf der Aktivierungsenergie einer Reaktion
A + B → AB a. ohne, b. mit Katalysator.

Je nachdem, ob sich der Katalysator in der gleichen Phase oder in einer anderen Phase wie die reagierenden Stoffe befindet, unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Katalyse.

Ein besonders häufig vorkommender Typ der homogenen Katalyse in Lösung ist die Säure - Base Katalyse. Sie tritt auf bei der Esterverseifung, bei Kondensations - und Polymerisationsreaktionen, bei Hydratisierungen und Dehydratisierungen und vielen wei-

teren Reaktionen.
Der Primärschritt besteht dabei immer in einem Protonenübergang entweder vom Katalysator zum Substrat oder in umgekehrter Richtung.
Weitere Beispiele für homogene Katalyse sind der durch Fe(II) - oder Fe(III) - Ionen katalysierte Zerfall von Wasserstoffperoxid oder Gasreaktionen, wie die Oxidation von CO mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf.
Wichtige homogene Katalysatoren sind auch die Enzyme, die in der Biochemie eine herausragende Bedeutung besitzen.
Bei der heterogenen Katalyse bildet der Katalysator eine eigene Phase, katalytische Vorgänge können nur an seiner Oberfläche stattfinden. Dabei hat der Katalysator verschiedene Möglichkeiten, den Reaktionsablauf zu beeinflussen. So kann beispielsweise durch Chemisorption an der Katalysatoroberfläche die Bindung innerhalb eines Moleküls gelockert oder sogar gelöst werden, so daß dieses in einem reaktiveren Zustand vorliegt.
Auch Physisorption kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Konzentration der Reaktionspartner steigern.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflußung der Reaktion ist dadurch gegeben, daß ein Festkörperkatalysator auch ein Wärmereservoir darstellt. Er kann sowohl zur Aktivierung notwendige thermische Energie liefern wie auch freiwerdende Reaktionswärme abführen und so die Rückreaktion unterdrücken. Den Mechanismus der heterogenen Katalyse stellt man sich in fünf aufeinander folgenden Teilschritten vor:

1. Diffusion der Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche
2. Adsorption an der Oberfläche
3. Chemische Reaktion an der Oberfläche
4. Desorption der Reaktionsprodukte
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Oberfläche weg

Je nachdem, ob nur adsorbierte Teilchen miteinander reagieren, oder ob adsorbierte mit freien Teilchen reagieren, unterscheidet man den Langmuir - Hinshelwood oder den Eley - Rideal - Mechanismus.
Wichtiger als die physikalische Adsorption ist für die heterogene Katalyse die Chemisorption, weil durch sie eine Änderung der

Elektronenverteilung hervorgerufen wird. Viele experimentelle Befunde weisen darauf hin, daß bei Redoxreaktionen ein Elektronenübergang zwischen Katalysator und adsorbiertem Molekül für die katalytische Wirkung verantwortlich ist. So werden Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff vorwiegend von elektronenreichen Katalysatoren beschleunigt. Erhöht man durch Dotierung die Konzentration der freien Elektronen im Katalysator, so sinkt die Aktivierungsenergie, erniedrigt man die Elektronenkonzentration, so steigt sie an (1).

Zahlreiche Autoren erstellten Theorien über den Einfluß des elektronischen Faktors bei der Katalyse, wobei zu differenzieren ist, ob der Katalysator ein Metall (2,3,4) oder ein Halbleiter (4-9) ist.

Des öfteren ergaben sich bei der Untersuchung des elektronischen Faktors Widersprüche. Diese resultieren daraus, daß durch die Dotierung nicht nur die Elektronenkonzentration des Katalysators, sondern auch seine Oberflächen- oder Kristallstruktur verändert wird. Da auch diese Parameter von großer Bedeutung für die Katalysatoraktivität sind (10,11,12), kann durch ihre Veränderung der elektronische Faktor verdeckt werden.

Trotz der Kenntnis einer großen Zahl von Einzeltatsachen über katalytische Reaktionen sind die fundamentalen Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Substrat- sowie den Katalysatoreigenschaften immer noch weitgehend unbekannt. Es existiert keine geschlossene Theorie der Katalyse. Bezeichnend dafür, daß die Kenntnis der Grundlagen immer hinter der technischen Entwicklung herhinkt, ist, daß nahezu alle technisch gebräuchlichen Katalysatoren empirisch gefunden wurden. So wurden z.B. auf der Suche nach Antiklopfmitteln ca. 30000 Katalysatoren erprobt.

Andererseits sind auch Fälle bekannt, wo durch die Katalyseforschung die Wahl eines geeigneten Katalysators wesentlich erleichtert wurde. Vor allem in der jüngeren Vergangenheit wurden durch immer neue Untersuchungsmethoden größere Fortschritte erzielt. Solche Teilerfolge einerseits, wohl aber auch die großen Schwierigkeiten waren und sind Ansporn für immer neue Untersuchungen auf dem Gebiet der Katalyseforschung.

I. 2. Ruße und Aktivkohlen

Da in der hier vorliegenden Arbeit vor allem Ruße und Aktivkohlen als Katalysatoren Anwendung fanden, soll zuerst auf ihre Herstellung und auf ihre Oberflächeneigenschaften, die nach dem oben Gesagten ihre katalytischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen, näher eingegangen werden.
Zunächst aber noch einige kurze Vorbemerkungen:
Der Übergang von sehr gut geordnetem Graphit mit paralleler Anordnung der Kohlenstoffschichten mit einem definierten Schichtabstand zu einem nur wenig geordneten Kohlenstoff erfolgt kontinuierlich. Verschiebt und verdreht man die Schichten des Graphitgitters regellos gegeneinander, so spricht man von turbostratischer Ordnung. Der Schichtabstand vergrößert sich dabei leicht. Gefunden wird diese turbostratische Ordnung auch in parakristallinen Kohlenstoffen, bei denen die Schichten relativ weit ausgedehnt sind. Allerdings treten häufig Störungen in den Schichten auf, z.B. in Form von Knicken oder Versetzungen.

Die mittlere Dicke von Schichtstapeln mit parallel angeordneten Schichten liegt bei 1.3 - 2.5 nm. Je nach den Herstellungsbedingungen erhält man Kohlenstoffe, bei denen die Schichten ausgedehnt und parallel angeordnet sind, oder solche, bei denen die Schichten stärker gestört und teilweise quer vernetzt sind.

Diese Faktoren haben entscheidenden Einfluß auf die strukturellen Änderungen, die sich durch thermische Nachbehandlung erzielen lassen. Man unterscheidet sogenannte weiche Kohlenstoffe, die sich gut graphitieren lassen, von harten Kohlenstoffen, die nicht oder nur sehr schlecht graphitierbar sind.

I. 2.1. Ruß

Unter Ruß versteht man feinteiligen, elementaren Kohlenstoff, der sich aus kohlenwasserstoffhaltigen Materialien durch Verbrennung oder thermische Spaltung erzeugen läßt. Neben Kohlenstoff enthält Ruß als Beimengungen noch weitere Elemente, vor allem Wasserstoff und Sauerstoff. Geringere Gehalte an Stickstoff und Schwefel sind von untergeordneter Bedeutung (13). Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung und mit dem Elektronenmikroskop

ergaben folgendes Bild:
Ruße bestehen aus relativ großen Schichten (14) des Graphitgitters, die zwar weitgehend parallel gestapelt, aber in Richtung der a- und b- Achsen gegeneinander verschoben und verdreht sind. Der Schichtabstand variiert in relativ weiten Grenzen (15). Die Schichten sind häufig durch Knicke und Falten gestört.

Bei der Rußbildung lagern sich diese Kohlenstoffschichten konzentrisch um einen oder mehrere Kondensationskeime, wobei die Ordnung in Richtung auf die Oberfläche immer besser wird. Hier sind die Schichten parallel zur Oberfläche angeordnet. Die Rußteilchen sind sozusagen in die Kohlenstoffschichten eingewickelt. Besonders deutlich zu erkennen ist diese Kugelschalentextur mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (16,17). Das Ausmaß der Textur hängt vom Herstellungsprozess ab.

Durch das Zusammenwachsen dieser annähernd kugelförmigen Teilchen entstehen kettenartige und verzweigte Aggregate. Man spricht von der Sekundärstruktur der Ruße.
Obwohl die Ordnung der Kohlenstoffschichten in Richtung auf die Teilchenoberfläche zu immer besser wird und diese Schichten auch relativ große Ausdehnung besitzen, gilt das für die Teilchenoberfläche selbst nicht unbedingt (18). Beim Herstellungsprozess entstehen neben Kohlenstoff zum Teil auch kleinere, flüchtige Moleküle von aromatischen Verbindungen, die während der Abkühlungsphase an der Rußoberfläche adsorbiert werden. Bei der Extraktion von Rußen, die unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden, mit heißem Xylol konnten teilweise erhebliche Mengen an löslichen Stoffen nachgewiesen werden. Die Extrakte enthielten unter anderem Pyren, 3,4 - Benzpyren, Fluoranthen und Coronen (19).

Unterwirft man Ruße einer thermischen Nachbehandlung, so zersetzen sich diese aromatischen Moleküle unter Bildung größerer Moleküle und gasförmiger Produkte. Dabei bildet sich eine dünne, mikroporöse Oberflächenschicht, wie durch eine erhöhte Stickstoffadsorption nachgewiesen werden kann. Erhöht man die Verkokungstemperatur über ca. 900 ^{o}C, so nimmt die spezifische Oberfläche der Ruße wieder ab, weil mit zunehmender Rekristallisation die engen Poren entweder zuwachsen oder zu größeren Poren mit ge-

ringerer Oberfläche zusammenfließen.
Unterwirft man die Ruße einer nachträglichen Oxidation z.B. mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur, so werden, bevorzugt ausgehend von Störstellen in der Oberfläche der Teilchen, Poren in die Oberfläche gebrannt. Es entstehen mikroporöse Ruße, deren Stickstoffadsorption Werte für die spezifische Oberfläche bis zu 900 m^2/g liefert. Allerdings muß erwähnt werden, daß diese hohen Werte durch Kapillarkondensation von Stickstoff in Mikroporen vorgetäuscht werden und somit keine echte spezifische Oberfläche darstellen.
Die wichtigsten Verfahren zur Gewinnung von Rußen (13):

Je nach dem Herstellungsverfahren unterscheidet man zwischen Verbrennungsrußen und Spaltrußen, wobei man erstere durch unvollständige Verbrennung von gasförmigem, flüssigem oder festem kohlenwasserstoffhaltigem Material, letztere durch thermische Zersetzung von Erdgas und Acetylen herstellt. Spaltruße besitzen die geringere Bedeutung.

Das Flammruß - Verfahren

Feste und flüssige Rohstoffe, die möglichst reich an Aromaten und ungesättigten Aliphaten sein sollen, werden in flachen, gußeisernen Schalen unter trichterförmigen Kaminen bei begrenztem Luftzutritt verbrannt. Der dabei entstehende Ruß wird in großräumigen Kammern niedergeschlagen. Das Verfahren arbeitet diskontinuierlich.

Das Channel - Verfahren

Ältestes Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Rußen. Der Ruß wird durch Verbrennen von Erdgas in einer Vielzahl kleiner Diffusionsflammen hergestellt. Die Abscheidung erfolgt auf kalten, langsam bewegten U - Eisen, den "channel -irons", von denen der Ruß durch mechanisches Abschaben entfernt wird. Das Channel - Verfahren besitzt wegen seiner Unwirtschaftlichkeit heute kaum mehr Bedeutung.

Erzeugung von "Deutschem Gasruß"

Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Channel - Verfahren, bei dem Steinkohlenteerprodukte als Brennstoffe verwendet werden. Die Rohprodukte werden in einem Trägergasstrom verdampft und in einer Vielzahl kleiner Diffusionsflammen verbrannt. Der dabei gebildete Ruß schlägt sich an einer langsam rotierenden, wassergefüllten eisernen Hohlwalze nieder.

Das Furnace - Verfahren

Dieses Verfahren besitzt derzeit die größte Bedeutung. Der Brennstoff, beim Öl - Furnace - Verfahren hauptsächlich hochsiedende Fraktionen der Erdöl - Raffination, beim Gas - Furnace - Verfahren Erdgas, wird über Düsen in einen liegenden Ofen eingespeist und in großen Flammen verbrannt. Die zugeführte Luftmenge ist so begrenzt, daß keine vollständige Verbrennung stattfinden kann. Die rußführenden Abgase werden nach Passieren einer feuerfest ausgekleideten Leitung durch Einspritzen von Wasser auf etwa 200 ^{o}C abgekühlt und in Zyklonen abgeschieden.

Die Teilchengröße der Ruße kann durch die Größe der Öfen über die Verweilzeit im Verbrennungsraum beeinflußt werden, die "Struktur" durch Zusatz von Kaliumverbindungen.

Das Spaltruß - Verfahren

Spaltruße werden durch thermische Zersetzung von niedermolekularen, gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen und in Abwesenheit von Sauerstoff erzeugt.
Im wesentlichen verwendet man Erdgas oder Acetylen, wobei die Spaltung beim Erdgas endotherm, beim Acetylen exotherm verläuft. Aus diesem Grund unterscheiden sich Verfahrensweise ebenso wie die gewonnenen Ruße wesentlich.
Bei der Spaltung von Erdgas muß die Produktion im Wechsel mit dem Aufheizen des Spaltraumes erfolgen. Das Aufheizen erfolgt dabei durch Verbrennung eines Erdgas - Luft Gemisches. Nach Erreichen der zur Spaltung nötigen Temperatur wird die Luftzufuhr gestoppt. Durch Verdünnen des Erdgases mit Inertgas kann die Teilchengröße beeinflußt werden.

Wegen des stark exothermen Charakters der Spaltung von Acetylen entfällt hier das Nachliefern von Spaltenergie, die Reaktion unterhält sich nach anfänglicher Zündung von selbst.

Einfluß auf die Rußbeschaffenheit kann über die Menge und die Einlaßgeschwindigkeit des Acetylens genommen werden. Acetylenruß unterscheidet sich von anderen Rußen durch die Ausbildung sehr langer kettenförmig vernetzter Aggregate. Er besitzt eine stark ausgeprägte Sekundärstruktur.

I. 2.2. Aktivkohlen

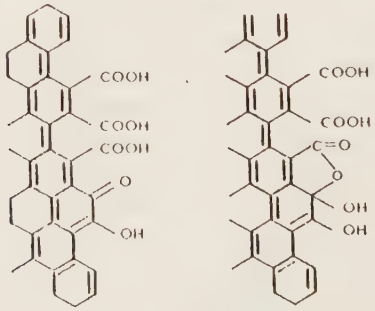
Unter Aktivkohlen (20) im engeren Sinne sind hochporöse Körper mit hohem Kohlenstoffgehalt und großer innerer Oberfläche zu verstehen, die sich durch hohes Adsorptionsvermögen auszeichnen. Der Kohlenstoff liegt in Form kleinster Kristallite mit Graphitstruktur vor, wobei die geordneten Bereiche sich nur über 3 bis 4 Kohlenstoffebenen mit je 20 bis 30 Kohlenstoff - Sechsringen erstrecken. Zwischen diesen Kristalliten ist amorpher Kohlenstoff eingebettet. Die Aktivkohleteilchen weisen eine große Zahl feinster Poren (Mikroporen mit r~ 1 nm) auf. Adsorptionsmessungen mit Stickstoff ergeben scheinbare spezifische Oberflächen von 500 - 1800 m^2/g.
Zur Herstellung von Aktivkohlen sind nahezu alle kohlenstoffhaltigen Materialien geeignet. Verwendung finden Holz, Nußschalen, Fruchtkerne, Torf, Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Erdölprodukte und zahlreiche Abfallstoffe. Je nach dem verwendetem Ausgangsmaterial erhält man verschieden gut aktivierbare Aktivkohlen mit unterschiedlichem Reinheitsgrad.
Neben Kohlenstoff enthalten Aktivkohlen noch geringere Mengen chemisch gebundenen Wasserstoff und Sauerstoff, sowie bis zu 25 % mineralische Bestandteile, besonders Kieselsäure und Alkali - und Erdalkaliverbindungen. Zwei Darstellungsverfahren finden Anwendung, die chemische Aktivierung und die Gasaktivierung.
Bei der Gasaktivierung wird durch Nachbehandlung des verkohlten Materials mit sauerstoffhaltigen Gasen wie Wasserdampf oder Kohlendioxid bei 800 bis 1000 ^{o}C ein Teil des Kohlenstoffgerüstes abgebaut, wodurch zahlreiche feine Poren und Spalten entstehen.

Die chemische Aktivierung erfolgt durch einen Verkohlungsprozess bei gleichzeitiger Anwesenheit dehydratisierend wirkender Chemikalien bei Temperaturen von 400 bis 1000 °C. Im Anschluß daran werden die Chemikalien durch Extraktion entfernt, wobei das poröse Kohlenstoffgerüst zurückbleibt.

I. 2.3. Oberflächenverbindungen

In der Oberfläche eines Festkörpers befindliche Atome besitzen freie Valenzen, mit denen sie Bindungen zu Fremdatomen oder Molekülen eingehen können. Die wichtigsten Fremdelemente beim Kohlenstoff sind Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und vor allem Sauerstoff, wobei der Gehalt an Sauerstoff je nach Herstellungsbedingungen zwischen 0.5 und 15 % betragen kann (20). Der Sauerstoff liegt größtenteils in Form von saueren oder basischen Oberflächenoxiden vor und bestimmt entscheidend das kolloidchemische Verhalten des Kohlenstoffs.
Sauere Oberflächengruppen verschiedener Acidität entstehen, wenn der Kohlenstoff bei Temperaturen von 300 bis 500 °C mit Sauerstoff in Berührung kommt oder durch Oxidation mit starken Oxidationsmitteln bei Raumtemperatur. Durch Adsorption verschieden starker Basen konnten die einzelnen funktionellen Gruppen quantitativ erfaßt werden (21,22). Es handelt sich dabei um freie sowie laktolartig-gebundene Carboxylgruppen, phenolartige Hydroxylgruppen und um Carbonylgruppen.

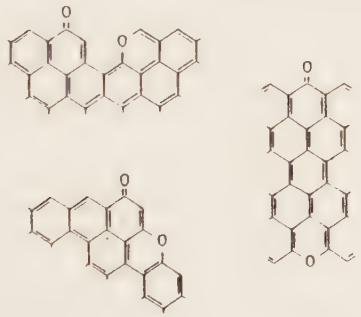
Abb. 2 Modell der saueren Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche



offene Form Lakton - Form

Basische Oberflächenoxide bilden sich, wenn man Kohlenstoff unter Vakuum oder einem Inertgas auf 1000 ^{o}C erhitzt und ihn erst nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Sauerstoff in Berührung kommen läßt. Quantitativ lassen sich diese Gruppen durch Adsorption von verdünnter Salzsäurelösung bestimmen (23,32). Nach Boehm und Voll (24) besitzen sie pyronartige Struktur.

Abb. 3 Modell basischer Oberflächenoxide auf Kohlenstoff



Die Menge der basischen Oberflächenoxide ist stets kleiner als die maximal auftretende Menge an saueren Oberflächengruppen.

I. 3. Das Bändermodell des Kohlenstoffs

Ein frühes Bändermodell des Kohlenstoffs stammt von Mrozowski aus dem Jahr 1950 (74,75).
Ausgehend von organischen Kristallen kommt man mit zunehmender Kondensation aromatischer Ringsysteme zu Eigenhalbleitern, wie Akamatu und Inokuchi zeigten. Mit zunehmender Molekülgröße nimmt die Energielücke zwischen Valenzband (=π-Band) und Leitungsband (=π^{*}-Band) schnell ab. Im Graphiteinkristall sollten sich die Bänder gerade berühren. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die verschieden gut geordneten Kohlenstoffe, ausgehend von ziemlich ungeordneten Strukturen über die turbostratische Ordnung zu polykristallinem Graphit.
Mrozowski nahm nun an, daß das Bändermodell für alle Zwischenstufen gültig sei und der Übergang vom organischen Halbleiter zum

Graphiteinkristall kontinuierlich erfolgt.
Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahmen sah er in der Tatsache, daß Änderungen im elektrischen Leitvermögen bei Metallen und Halbleitern oberhalb ihres Schmelzpunktes nur sehr klein waren, obwohl die periodische Ordnung nicht mehr vorlag.

Zur qualitativen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffen war noch eine weitere Annahme nötig. Bei der Carbonisierung bilden sich Elektronenfallen, die einige Elektronen aus dem Valenzband entfernen, wodurch das Fermi-Niveau absinkt und die Kohlenstoffe zu p-Leitern werden. Beim Graphitieren der Kohlenstoffe verschwinden diese Elektronenfallen mit zunehmender Größe der Kristallite, das Fermi-Niveau steigt wieder bis in die Mitte der Zone zwischen Valenz- und Leitungsband an.

Diese Annahmen wurden vielfach gestützt. Das allmähliche Verschwinden der Energielücke und eine kontinuierliche Absorption infolge der p-Leitung wurden bei Kohlenstoffen im Infrarotbereich überprüft (76). Messungen des elektrischen Widerstandes, des Hall-Effekts und thermoelektrische Effekte beim Graphitieren bewiesen die Existenz der Elektronenfallen. Über ihre Natur und den Zusammenhang mit Gitterdefekten und dem Vorhandensein lokalisierter Spinzentren in den Kohlenstoffen ist nichts bekannt.
Das erste Bändermodell erfuhr schon bald eine Modifizierung. Die Energielücke zwischen den Bändern nimmt in aromatischen Systemen mit wachsender Molekülgröße so rasch ab, daß sie bei der Temperaturbehandlung von graphitierbaren Kohlenstoffen verschwinden sollte, und zwar schon bei einer Temperatur von 1300 ^{o}C.

Bei sorgfältiger Betrachtung aller bekannten Eigenschaften von Graphit kam Mrozowski zu der Schlußfolgerung, daß im Graphit nicht nur eine Bänderberührung, sondern eine leichte Überlappung vorliegt (77). Diese Überlappung sollte bei der Temperaturbehandlung graphitierbarer Kohlenstoffe im Temperaturbereich oberhalb etwa 2100 ^{o}C auftreten, wie Hall-Effekt Messungen zeigten. Das Fermi-Niveau liegt innerhalb des Überlappungsbereiches. Andererseits zeigten Röntgenaufnahmen, daß erst oberhalb dieser Behandlungstemperatur die turbostratische Ordnung allmählich in die Graphitstruktur (Schichtfolge a,b,a,b) übergeht, so daß eine Über-

lappung der Bänder bei tieferen Temperaturen nicht möglich ist. Ein geeignetes Modell für die turbostratische Ordnung schien mit der Annahme gegeben, daß sich die Bänder gerade berühren sollten. Die Überlappung sollte als Folge immer besserer graphitischer Ordnung von Null an allmählich bis zu einem oberen Grenzwert für Graphit ansteigen.

Abbildung 4 zeigt ein so modifiziertes Bändermodell für Kohlenstoff.

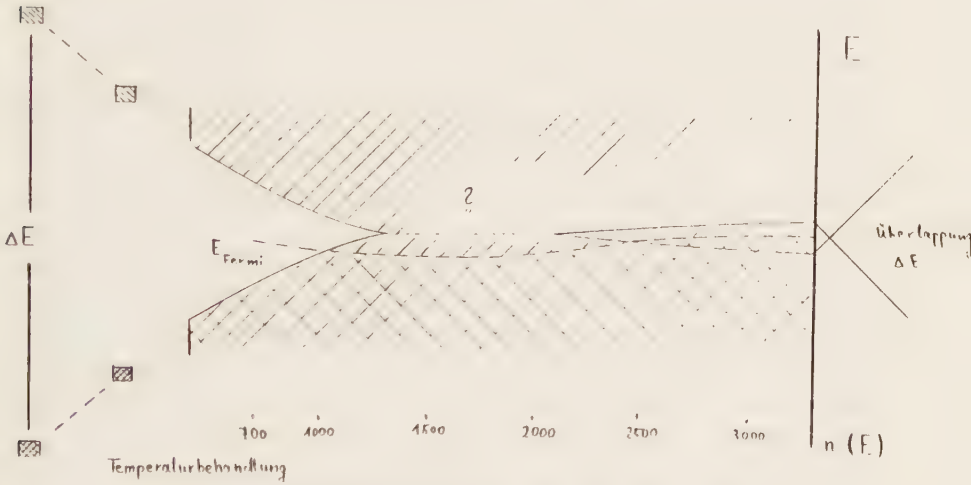


Abb. 4 Bändermodell von Kohlenstoff nach S. Mrozowski

Schwierigkeiten mit einem herkömmlichen Bändermodell ergaben sich in dem Bereich zwischen dem Verschwinden der Energielücke zwischen den Bändern und dem Beginn der Überlappungszone.

Mit einem solchen Modell konnten die elektronischen Eigenschaften, Dia- und Paramagnetismus sowie der Hall-Koeffizient nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Für den Fall, daß ein Bändermodell für ungeordnete Strukturen überhaupt existiert, muß es ein unkonventionelles sein.
Mrozowski und seine Mitarbeiter untersuchten das Problem eingehend mit verschiedenen experimentellen Techniken. Am meisten Information lieferten Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) und Hall-Effekt Messungen. Zur Bänderuntersuchung wurden die Kohlenstoffe schritt-

weise mit Akzeptoren und Donatoren dotiert und anschließend durch allmähliches Entfernen des Donators das Fermi-Niveau abgesenkt. Mrozowski gelangte dabei zu diesem Ergebnis (78): Minimale Bänderüberlappung tritt auf, wenn die Ausbildung der dreidimensionalen Ordnung gerade beginnt. Bei höheren Vorbehandlungstemperaturen nimmt die Überlappung allmählich bis zu einem oberen Grenzwert für Graphit zu. Bei tieferen Vorbehandlungstemperaturen wird die Überlappung mit wachsender struktureller Unordnung und abnehmender Kristallinität entgegen der ursprünglichen Annahme ebenfalls größer.
Einige theoretische Ansätze, um die wachsende Überlappung der Bänder bei ungeordneten Kohlenstoffstrukturen zu erklären, sind noch nicht ganz zufriedenstellend.
Verschiedene Autoren (79) berichten, daß lokalisierte Energieniveaus in der sonst leeren Bandlücke auftreten, wenn Gitterdefekte entstehen. Angewandt auf turbostratischen Kohlenstoff würde das bedeuten, daß im Bereich der minimalen Bänderüberlappung mit wachsender Unordnung lokalisierte, nichtleitende Energiezustände entstehen. Experimentelle Befunde bei der Bestimmung der Hall-Koeffizienten zeigten aber, daß die Zustände leitend sind. Mrozowski erklärt diesen Befund mit der Annahme starker Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Gitter, wobei die beschriebenen lokalisierten Zustände sich in ständiger Bewegung durch den ganzen Festkörper befinden sollten. Theoretikern eröffnet sich hier noch ein weites Betätigungsfeld.

I. 4. Kohlenstoff als Katalysator

Einige wichtige Eigenschaften, die ein Katalysator mitbringen sollte, sind ausreichende katalytische Aktivität, Beständigkeit gegen Korrosion, eine große spezifische Oberfläche, die allerdings leicht zugänglich sein muß (Poren!), Unempfindlichkeit gegen Katalysatorgifte und nicht zuletzt ein niedriger Preis.

Kohlenstoff erfüllt die meisten dieser Anforderungen recht gut. Seine Hauptanwendung findet er bei der Katalyse von Redoxreaktionen.
Eine interessante Einsatzmöglichkeit ist die Verwendung als Sauerstoffelektrode (25,26), vor allem wegen der Korrosions-

festigkeit und des niedrigen Preises. Wegen der relativ geringen Aktivität muß die Kohle jedoch nachbehandelt werden. Als besonders wirksam erwies sich die Nachbehandlung mit gasförmigem Ammoniak bei 920 ^{o}C (27).
In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluß von Verunreinigungen der Kohle auf die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff untersucht. Besonders großen Einfluß zeigten Mangan- und Eisenoxide (28).
Eine weitere, häufig untersuchte Reaktion stellt die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen dar. Nach Hofmann und Lemcke (29) eignet sich diese Reaktion besonders gut zur Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Leistung von der Größe der spezifischen Oberfläche.
Schwab (30) untersuchte den Einfluß der Brom-, der Wasserstoff- und der Bromwasserstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
Puri und Kalra (31) untersuchten die Abhängigkeit der HBr - Bildung von der Anwesenheit ungesättigter Zentren, die durch Decarboxylierung der Kohlenstoffe beim Entgasen über 750 ^{o}C entstehen. Wird die Kohle nicht entgast, oder werden die ungesättigten Zentren blockiert, so bildet sich Bromwasserstoff erst bei höherer Reaktionstemperatur oder mit geringer Ausbeute.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem früher von Hofmann und Ohlerich (32) gefundenem, nach dem nicht aktive Stellen, sondern die Atome der normalen Kristalloberfläche (Basisflächen) für die Aktivität bei der Bromwasserstoffbildung verantwortlich sind. Als Beweis hierfür kann man die hohe Aktivität graphitierter Ruße ansehen.
Stumpp und Rüdorff untersuchten die Reaktion an Graphit und an Metallchlorid-Graphiteinlagerungsverbindungen (72). Sie fanden bei reinem Graphit niedrigere Aktivierungsenergien als bei den Einlagerungsverbindungen.
Sie deuteten die HBr - Bildung als Akzeptorreaktion, in der primär ein Elektron vom Graphit auf ein adsorbiertes Brommolekül übertragen wird. Durch Bildung der Einlagerungsverbindung verarmt das Valenzband an Elektronen, wodurch ein Übergang auf die Brommoleküle erschwert wird. Eine Erhärtung dieser Theorie erbrachten

Ergebnisse von Stumpp bei Adsorptionsversuchen (73), nach denen Brom an reinem Graphit fester adsorbiert wird als an den Graphiteinlagerungsverbindungen.
Von vielen Autoren wird der Zerfall von Wasserstoffperoxid an Kohlenstoffoberflächen beschrieben (33 - 43). Es wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Ein Vergleich der Ergebnisse ist wegen der Vielzahl der verwendeten Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Reinheitsgrad nur schwer möglich.

Smith, Miles und Watkins (42) studierten den Zerfall an einer sehr reinen Zuckerkohle und fanden in sauerer Lösung einen anderen Mechanismus wie in neutraler bzw. alkalischer Lösung. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten (36) fanden sie eine größere Reaktionsgeschwindigkeit in leicht alkalischer Lösung. Sie interpretierten dieses Ergebnis als Folge einer Adsorption von Protonen an katalytisch aktiven Oberflächengruppen im Saueren.

Puri und Kalra (43) fanden, daß Aktivkohlen und Ruße den Zerfall umso stärker beschleunigen, je basischer ihre Oberfläche ist. Ein von Brinkmann (37,38) vorgeschlagener Mechanismus, bei dem OH^--Ionen der Oberfläche gegen OOH^--Ionen ausgetauscht werden, steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Smith et al. (42).

Versuche mit isotopenmarkiertem Wasserstoffperoxid ergaben (40), daß sich die Gehalte an O^{18} im Wasserstoffperoxid und in den Oberflächengruppen des Kohlenstoffs angleichen. Durchschnittlich werden 25 - 30 % der Anfangsmenge O^{18} ausgetauscht. Eine endgültige Klärung des Problems ist nicht in Sicht.
Ein weites Anwendungsgebiet für Kohlenstoff ergibt sich in der Katalyse von Oxidationsreaktionen. Mit einer solchen Reaktion begann auch die Forschung auf diesem Gebiet, und zwar entdeckte 1867 Calvert (44), daß Holzkohle die Oxidation von Äthanoldämpfen und von gasförmigen Kohlenwasserstoffen beschleunigt.

Erst gegen 1920, nach vielen empirisch durchgeführten Versuchen, begann Warburg eine etwas systematischere Untersuchung mit definiert hergestellten Kohlenstoffen (45 - 48). Er untersuchte die Oxidation von α-Aminosäuren und den Einfluß von verschiedenen Hemmstoffen, sowie Stoffen, die, den verwendeten Kohlenstoffen zugesetzt, eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindig-

keit bewirkten.
Rideal und Wright (49) untersuchten die Oxidation von organischen Dicarbonsäuren in Gegenwart von Zuckerkohle und den Einfluß verschiedener Zusätze. Kolthoff fand bei der Oxidation von Fe-II-cyanid in gepufferter Lösung, daß eine bei 900 °C getemperte Kohle eine größere katalytische Aktivität besaß als eine bei 400 °C behandelte Kohle (50). Da die bei der höheren Temperatur behandelte Kohle basische Eigenschaften besaß, die bei der tieferen Temperatur saure, schloß Kolthoff, daß basische Oberflächengruppen bei der Katalyse eine Rolle spielen.
Hocke und Wittbold berichten über eine katalytische Oxidation von Nitrit- und Cyanidionen mit Luftsauerstoff zur Reinigung von Fabrikabwassern unter Verwendung von Aktivkohlen (51).

Ein anderes technisches Problem stellt die Entschwefelung von Rauchgasen dar. Bereits um 1920 wurde die Oxidation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohlen erforscht, wie zahlreiche Patentschriften beweisen (52 - 54). Neuere Veröffentlichungen untersuchen die Kinetik der Reaktion unter Verwendung verschiedener Aktivkohlen (55), diskutieren den Mechanismus (56) und den Einfluß von Porenstrukturen bei verschiedenen Substanzen (57).

Iwasawa und Ogasawara benutzten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus Polynaphthochinon, ein recht aktives Polymeres mit gut definierter Oberfläche und gleichmäßig verteilten aktiven Zentren, den Chinongruppen (58).
Neben der Entfernung von Schwefelwasserstoff besitzt auch die Entfernung von Schwefeldioxid aus Rauchgas große Bedeutung. Eine häufig angewandte Methode ist die katalysierte Oxidation zu Schwefeltrioxid, das sich leicht auswaschen läßt. Auch hier läßt sich Kohlenstoff erfolgreich anwenden (59,60). Viele Autoren untersuchten diese Reaktion mit verschiedenen Kohlenstoffen und unter verschiedensten Bedingungen. Ein Vergleich der einzelnen Meßergebnisse ist wegen der nie gleichen Kohlenstoffe und der immer geänderten Versuchsbedingungen praktisch nicht möglich, so daß an dieser Stelle nur über einige Einzelergebnisse berichtet werden kann.

Eine japanische Forschergruppe fand einen Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt der Kohlenstoffe und der Menge an oxidiertem Schwefeldioxid. Sie halten das Mitwirken von Chinongruppen auf der Rußoberfläche für wahrscheinlich (61).

Siedlewski nimmt verschiedene Zentren auf der Kohlenstoffoberfläche als Adsorptionszentren für Schwefeldioxid an (62), darunter auch freie Radikale, die er durch ESR - Messungen nachweisen konnte. Die Adsorption von Schwefeldioxid an den freien Radikalen ist schwächer als an den anderen Adsorptionszentren. Bei der Umsetzung mit gasförmigem Sauerstoff wurden vorwiegend die an diesen radikalischen Zentren adsorbierten Moleküle oxidiert.

Als möglicher Mechanismus wird auch die Adsorption von molekularem Sauerstoff an diesen radikalischen Zentren unter Bildung von O_2^- - Ionen und anschließende Oxidation des Schwefeldioxids diskutiert. Werden die verwendeten Kohlenstoffe bei der Herstellung Temperaturen über 1000 ^{o}C ausgesetzt, nimmt die Zahl der freien Radikale stark ab. In diesem Fall können die Elektronen zur Bildung von O_2^- aus dem Valenzband stammen.

Davtyan et al. untersuchten den Einfluß von Oberflächenoxiden (63) und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (64) der Oxidation. Sie fanden einen Temperaturkoeffizienten von 1,2 - 1,3 pro Temperatursteigerung um 10 ^{o}C und leiteten daraus ab, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidationsreaktion die Diffusion von Schwefeldioxid und Sauerstoff zur Oberfläche sei.
Zwei weitere Reaktionen, die vom Kohlenstoff sehr gut katalysiert werden, sind die Darstellung von Phosgen aus Kohlenmonoxid und Chlor (89) und die Gewinnung von Sulfonylchlorid aus Schwefeldioxid und Chlor (89,90).
Daneben existieren noch eine ganze Reihe weiterer Reaktionen, vor allem auch in der organischen Chemie, in denen Kohlenstoff Verwendung findet.
Viele der katalytischen Eigenschaften der Kohlenstoffe lassen sich durch ihre elektronischen, ihre strukturellen und ihre Oberflächeneigenschaften erklären. Da sich diese Eigenschaften je nach Herstellung und Vorbehandlung verändern, lassen sich auch die katalytischen Fähigkeiten durch geeignete Vorbehandlung beeinflussen.

I. 5. Aufgabenstellung

In der hier vorliegenden Arbeit sollte die katalytische Aktivität verschiedener Ruße und Aktivkohlen in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung untersucht werden. Von besonderem Interesse war dabei der Einfluß der Temperaturbehandlung auf die Oberflächeneigenschaften und die daraus resultierende Änderung der katalytischen Aktivität.
Um den Einfluß der Adsorption zu untersuchen, wurden bei einigen Reaktionen Fremdstoffe zugesetzt. Eine andere Möglichkeit bestand darin, daß an der Kohlenstoffoberfläche vor der Katalysereaktion Fremdstoffe adsorbiert wurden.

II. Experimenteller Teil

II. 1. Verwendete Kohlenstoffe und ihre Herstellung

II. 1.1. Aktivkohlen und Zuckerkohlen

Die Aktivkohlen "Norit BRX" (Allgemeine Norit MIJ, Amsterdam) und "Anthralur Sta" (Hersteller: Lurgi) wurden entweder im Anlieferungszustand getempert oder nach mehrtägiger Extraktion mit Xylol und Ether (wobei sich das Extraktionsmittel gelb färbte). Die extrahierten Präparate wurden vor der Temperaturbehandlung im Hochvakuum (p kleiner 10^{-2} Pa) entgast. Das Tempern erfolgte entweder im Hochvakuum oder unter Argon.

Um den Einfluß der Probenreinigung zu prüfen, wurde ein Teil von "Anthralur Sta" vor dem Tempern mit konz. Salzsäure einige Tage am Rückfluß gekocht und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Ein weiterer Ansatz wurde erst mit Xylol/Ether und dann mit Salzsäure extrahiert.
Die Extraktion mit Xylol/Ether hatte kaum Einfluß auf Stickstoff- und Aschegehalt, mit konz. Salzsäure nahm der Aschegehalt deutlich ab, während die Stickstoffmenge unverändert blieb.

"Eponit BEN" (Degussa) wurde von Bewer (65) mit Salzsäure gereinigt und bei 1100 ^{o}C verkokt. Eine von Kuhn (66) hergestellte Zuckerkohle trägt die Bezeichnung ZK 21, ein Präparat von Diel (80) die Kurzbezeichnung ZK 1.
Die mittleren Teilchengrößen wurden durch Sieben ermittelt. "Eponit BEN" und "Anthralur Sta" besaßen Korngrößen von ca 0.1 bis unter 0.05 mm, wobei bei "Anthralur Sta" der Anteil zwischen 0.1 und 0.05, bei "Eponit BEN" der Anteil unter 0.05 mm überwog. Bei "Norit BRX" lag die Korngröße zwischen ca. 0.3 und 0.05 mm, mit einem Maximum um 0.15 mm.

II. 1.2. Ruße

Corax 3, ein Furnace black (Degussa) wurde mit Xylol/Ether extrahiert und nach dem Entgasen bei 200 ^{o}C im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen getempert.

Andere Ruße, die im Verlauf dieser Arbeit eingesetzt wurden, waren der Gasruß CK 3 (Degussa), Graphon, ein bei etwa 3000 ^{o}C graphitierter Channel black (Spheron 6 der Cabot Co.,USA), Thermax, ein Spaltruß (Thermatomic Carbon Co.), sowie Acetogenruß KT (Knapsack AG). Diese Ruße wurden fertig vorbehandelt übernommen, eine weitere Reinigung wurde nicht durchgeführt.

Die Behandlung einiger Kohlenstoffe mit stickstoffhaltigen Verbindungen und die Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden von B. Tereczki im Rahmen seiner Dissertation (67) durchgeführt.

Tab. 1 Übersicht über die verwendeten Kohlenstoffe

Bezeichnung	Typ	Bezugsquelle
Anacarbon	Acetylenruß	Farbenfabriken Hostmann und Steinberg, Celle
Acetogenruß KT	Acetylenruß	Knapsack AG
CK 3	Gasruß	Degussa
Corax 3	Furnace black	Degussa
Graphon	graphitierter channel black	Cabot Co., USA
Thermax	Spaltruß	Thermatomic Carbon Co.,USA
Anthralur Sta	Aktivkohle	Lurgi
Eponit BEN	Aktivkohle	Degussa
Norit BRX	Aktivkohle	Allgem. Norit MIJ, Amsterdam
ZK 1	Zuckerkohle	E. Diehl (80)
ZK 21	Zuckerkohle	H.J. Kuhn (66)

II. 1.3. Schlüssel für die verwendeten Kurzbezeichnungen

Folgende Kurzbezeichnungen werden verwendet: Anthralur Sta = A, Norit BRX = N, Eponit BEN = Ep., Corax 3 = Co 3, Zuckerkohle = ZK

Zur Unterscheidung der einzelnen Vorbehandlungsarten:

-roh- im Anlieferungszustand

-e- extrahiert mit Xylol/Ether

-HCl- mit konz. Salzsäure Rückfluß gekocht, mit Wasser chloridfrei gewaschen

-e HCl- nach der Extraktion mit Xylol/Ether mit konz. Salzsäure Rückfluß gekocht und chloridfrei gewaschen

II. 2. Charakterisierung der verwendeten Kohlenstoffe

II. 2.1. Spezifische Oberfläche

Die Größe der spezifischen Oberfläche liegt bei den verwendeten Rußen bei ca. 60 bis 90 m^2/g (Ausnahme: Thermax, ein Spaltruß mit einer Oberfläche von etwa 8 m^2/g), bei den Aktivkohlen zwischen 500 und 1800 m^2/g. Sie wird aus der Stickstoffadsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (68) berechnet.
Für Proben mit Mikroporen (Radius kleiner 1 nm) verliert diese Methode ihre Gültigkeit. Stickstoff füllt diese Poren bereits bei kleinen relativen Drücken. Dadurch wird eine größere spezifische Oberfläche vorgetäuscht. Werte über 400 bis 500 m^2/g sind nicht realistisch, für Vergleichszwecke jedoch durchaus brauchbar.
Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen wurde ein Areameter der Fa. Ströhlein Düsseldorf verwendet, das nach einem vereinfachtem Einpunkt-Verfahren (9) arbeitet.

II. 2.2. Bestimmung sauerer und basischer Oberflächengruppen

Jeweils ca. 0,3 - 0,5 g der zu untersuchenden Kohlenstoffe wurden mindestens 15 h mit 25 ml 0,05 n HCl bzw. 0,05 n NaOH geschüttelt. Nach dem Absitzen der Probe wurde ein Teil der überstehenden Lösung zurücktitriert. Die Titration erfolgte mit einer Kolbenbürette der Fa. Ströhlein, der Titrationsendpunkt wurde mit einem pH-Meter pHM 26 oder pHM 29 der Fa. Radiometer Kopenhagen und einem zuvor gegen eine Pufferlösung geeichten Glas-Kalomel-Elektrodenpaar ermittelt.
Aus der adsorbierten Menge läßt sich die Zahl der Oberflächengruppen berechnen. Wie in Teil I. 2.3. erörtert wurde, befinden sich auf der Kohlenstoffoberfläche Gruppen mit unterschiedlicher Acidität. Zur Bestimmung der am schwächsten saueren Gruppen, nämlich der Ketogruppen, ist eine stärkere Base als Natronlauge er-

forderlich. Sie werden demnach hier nicht erfaßt.

II. 2.3. Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde im wesentlichen nach der Prüfvorschrift des Arbeitskreis Kohlenstoff (70) bestimmt. Dazu wurde die bei 110 ^{o}C vorgetrocknete Kohle bei rund 800 ^{o}C über Nacht im Simon-Müller Ofen in oxidierender Atmosphäre verbrannt. Der Aschewert ergibt sich als Verhältnis von Probenrückstand zu eingewogener Kohlenstoffmenge.

II. 2.4. Stickstoffgehalt

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach der Methode von Kjeldahl (71). Die Probe wurde mit einem Selen-Reaktionsgemisch unter Zugabe von etwas Kaliumsulfat in konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Aus der dabei gebildeten Ammoniumverbindung wurde durch Zugabe von Natronlauge Ammoniak freigesetzt, der in verdünnter Salzsäure absorbiert und titriert wurde.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über Vorbehandlung und Kenndaten aller in dieser Arbeit eingesetzten Kohlenstoffe.

Tab. 2 Übersicht über die Vorbehandlung und die Kenndaten der im Verlauf dieser Arbeit eingesetzten Kohlenstoffe

Probe	Vorbehandlung [x]	S (m^2/g)	Oberflächengruppen [xx] sauer µval/g	sauer µval/m^2	basisch µval/g	basisch µval/m^2	N-Gehalt (µval/g)	Asche (%)
Anacarbon	-roh-300	81	nb	nb	nb	nb	0	nb
	-HCl-300	80	0	0	0	0	0	0.2
	-oxid. 12 h O_2/400 ° + NH_3/600 ° [xxx]	81	0	0	0	0	0	nb
Acetogenruß KT	---	70	nb	nb	nb	nb	nb	nb
CK 3	-roh-300	96	22	0.23	124	1.29	nb	nb
	-HCl-300	96	70	0.73	40	0.42	180	0.3
	-chloriert + NH_3/600 ° [xxx]	112	0	0	290	2.60	3310	nb
	-chloriert + NH_3/600 ° + HNO_2 [xxx]	110	100	0.91	0	0	2600	nb
Corax 3	-roh-300	81	31	0.38	50	0.62	nb	nb
	-e-600	86	64	0.74	47	0.55	170	0.2
	-e-900	84	25	0.30	30	0.36	nb	nb
	-e-1100	81	12	0.15	26	0.32	nb	nb
	-graphitiert 2900	66	31	0.47	27	0.44	nb	nb
	-chloriert + NH_3/600 ° [xxx]	87	0	0	80	0.92	1140	nb

Probe	Vorbehandlung [x]	S (m^2/g)	Oberflächengruppen [xx] sauer µval/g	sauer µval/m^2	basisch µval/g	basisch µval/m^2	N-Gehalt (µval/g)	Asche (%)
Corax 3	-e-600 + CO_2/800 °C (20 Min.)	91	84	0.92	67	0.74	nb	nb
	-e-600 + CO_2/800 °C (60 Min.)	95	89	0.94	81	0.85	nb	nb
	-e-1100 + CO_2/800 (20 Min.)	84	34	0.40	57	0.69	nb	nb
	-e-1100 + CO_2/800 (60 Min.)	86	52	0.60	82	0.95	nb	nb
Graphon	---	87	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Thermax	-roh-300	8.1	nb	nb	nb	nb	nb	0.18
	-graphitiert 2700	6.6	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Anthralur Sta	-roh-300	560	245	0.44	1180	2.11	593	5.2
	-600	605	164	0.27	1230	2.03	nb	nb
	-700	625	87	0.14	1250	2.00	nb	nb
	-800	545	93	0.17	1200	2.20	nb	nb
	-1000	541	86	0.16	825	1.52	nb	nb
	-700 + H_2/700	630	90	0.14	1220	1.94	nb	nb
	-800 + H_2/700	590	99	0.17	1270	2.15	nb	nb
	-e-RT	360	209	0.58	490	1.36	nb	5.1
	-300	434	390	0.90	994	2.29	640	nb

Tab. 2 Übersicht über die Vorbehandlung und die Kenndaten der im Verlauf dieser Arbeit eingesetzten Kohlenstoffe

Probe	Vorbehandlung [x]	S (m^2/g)	Oberflächengruppen [xx] sauer µval/g	sauer µval/m^2	basisch µval/g	basisch µval/m^2	N-Gehalt (µval/g)	Asche (%)
Anthralur Sta	-e-600	540	302	0.56	1108	2.05	660	nb
	-700	540	217	0.40	1193	2.21	630	nb
	-800	550	223	0.41	1137	2.07	660	nb
	-1000	400	142	0.36	945	2.36	500	nb
	-700 + H_2O_2 (30 %ig) + H_2O - HV 300	552	351	0.64	880	1.39	nb	nb
	-HCl-300	667	376	0.54	430	0.64	660	2.0
	-600	710	348	0.49	567	0.80	nb	nb
	-700	725	311	0.43	613	0.85	nb	nb
	-800	726	371	0.51	650	0.90	nb	nb
	-1000	633	184	0.29	644	1.01	nb	nb
	-e HCl-300	350	517	1.48	417	1.19	710	nb
	-600	570	207	0.36	752	1.32	nb	nb
	-700	565	142	0.25	666	1.18	nb	nb
	-800	503	126	0.25	657	1.31	nb	nb
	-1000	395	169	0.43	552	1.40	nb	nb
Eponit BEN	-roh-300	706	110	0.15	390	0.55	nb	nb
	-HCl-	757	530	0.70	200	0.26	360	0.3

Probe	Vorbehandlung [x]	S (m^2/g)	Oberflächengruppen [xx] sauer		basisch		N-Gehalt (µval/g)	Asche (%)
			µval/g	µval/m^2	µval/g	µval/m^2		
Eponit BEN	-HCl-300	750	245	0.33	288	0.38	nb	nb
	-700	768	51	0.07	419	0.55	nb	nb
	-800	755	65	0.09	448	0.62	nb	nb
	-300 + H_2/300	751	305	0.41	275	0.37	nb	nb
	-700 + H_2/700	775	66	0.09	475	0.61	nb	nb
Norit BRX	-roh-300	1800	187	0.10	510	0.28	120	8.2
	-700	1835	218	0.12	619	0.34	nb	nb
	-800	1806	170	0.09	600	0.33	nb	nb
	-300 + H_2/300	1779	114	0.06	605	0.34	nb	nb
	-700 + H_2/700	1832	nb	nb	711	0.39	nb	nb
	-e-300	1710	102	0.06	400	0.24	110	8.1
	-700	1735	54	0.03	601	0.35	nb	nb
	-1000	1790	67	0.04	573	0.32	nb	nb
ZK 1	-roh-300	165	1380	8.36	15	0.09	nb	nb
	-700	194	102	0.53	285	1.47	nb	nb
	-800	188	59	0.31	358	1.69	nb	nb
	-700 + H_2/700	352	42	0.12	767	2.18	nb	nb
	-800 + H_2/700	230	62	0.27	528	2.30	nb	nb
ZK 21	1100 $^{\circ}$ verkokt + 500 $^{\circ}$ trock. Luft oxid.	160	130	0.81	nb	nb	nb	nb

x Verwendete Abkürzungen: siehe II. 1.3. S. 21

Die Zahlenwerte geben die Temperatur an, bei der die Probe im Hochvakuum oder unter Inertgas getempert wurde.

xx Die Bestimmung der Oberflächengruppen erfolgte durch Neutralisation mit 0,05 n HCl bzw. 0,05 n NaOH; bei den auf die Oberflächengröße bezogenen Werten handelt es sich teilweise um fiktive Größen, da die spezifischen Oberflächen von porösen Aktivkohlen nicht exakt bestimmbar sind.

xxx Für die Überlassung dieser Proben danke ich Herrn B.Tereczki

II. 2.5. Ascheanalyse

Am häufigsten wurde bei der Anfertigung dieser Arbeit die Aktivkohle "Anthralur Sta" eingesetzt. Wegen dieser Sonderstellung wurde sie genauer charakterisiert.
Bei der Reinigung durch Rückflußkochen mit konz. Salzsäure sank der Aschegehalt von etwa 5 % auf 2 % ab. Spektralanalytisch konnten in der Asche die in Tabelle 3 aufgeführten Fremdelemente nachgewiesen werden. [x]

---

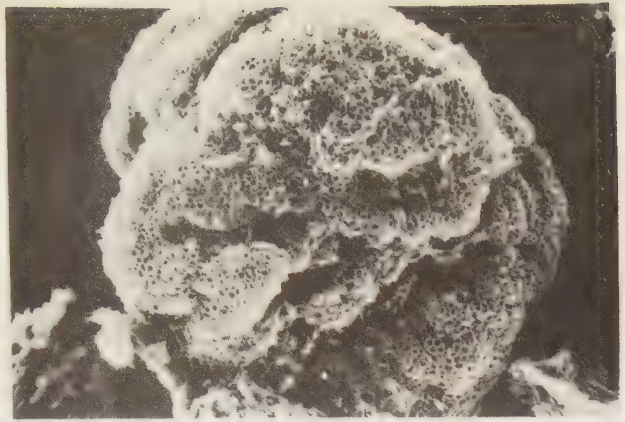
x Für die Durchführung der Bestimmung danke ich der Fa. Sigri Elektrographit GmbH, Meitingen

Tab. 3 Prozentgehalt der Elementoxide in der Asche von Anthralur a) im Rohzustand und b) nach Reinigung der Kohle mit konz. HCl

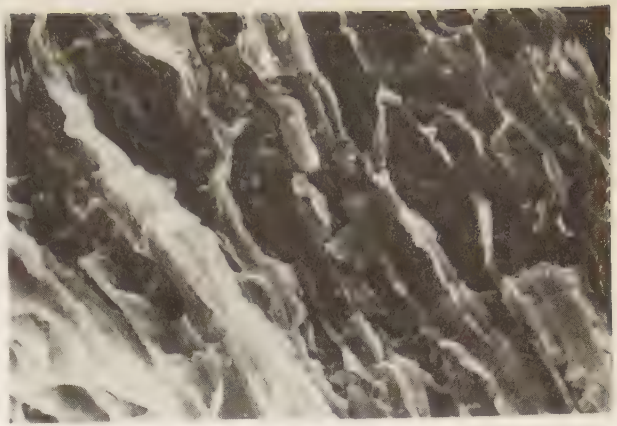
	a	b
SiO_2	75 %	81 %
Al_2O_3	6.4	4.0
CaO	2.7	1.5
MgO	2.3	4.3
ZnO	1.4	-
TiO_2	0.7	0.6
Fe_2O_3	0.5	3.0
Na_2O	0.4	1.3
CuO	0.3	0.2
Mn_2O_3	0.3	0.04
PbO_2	0.04	0.03
Cr_2O_3	0.05	0.04
V_2O_5	0.04	0.02

Nach der Behandlung mit konz. Salzsäure war der Gehalt an Si, Mg, Na und Fe bzw. ihren Oxiden in der Asche größer als vorher. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Aschegehalt von 5 auf 2 % abgenommen hatte, errechnet man für die Aktivkohle selbst folgende Werte:

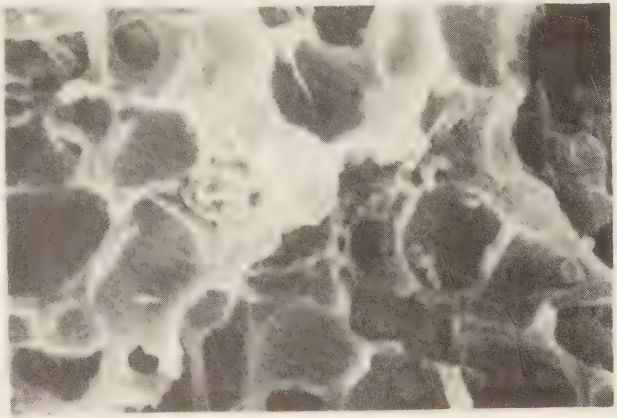
	Rohzustand	HCl
Si	1.8 %	0,75 %
Al	0.17	0.04
Ca	0.10	0.02
Mg	0.07	0.05
Fe	0.02	0.04
Na	0.02	0.02
Ti	0.02	0.01



30 μ A - e - 700



10 μ A - e - 700



10 μ A - e - 700

II. 3 Oxidation von schwefliger Säure

II. 3.1. Experimentelle Grundlagen

Als besonders gut geeignet für vergleichende Untersuchungen der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe beschreibt K. Schanz (81) die Oxidation verdünnter wässriger schwefliger Säure zu Schwefelsäure.
Bei einer Ausgangskonzentration von 1.65×10^{-3} Mol/l liegt SO_2 praktisch vollständig hydratisiert und weitgehend dissoziiert als H^+ und HSO_3^- vor (Dissoziationskonstanten [x] $pK_1 = 1.8$ und $pK_2 = 6.9$ bei 25 °C). Nach der Oxidation zu H_2SO_4 ist bei gleicher Konzentration auch das zweite Proton stark dissoziiert ($pK_2 = 1.9$). Wie bereits an anderer Stelle (82) in einer ausführlichen Berechnung gezeigt wurde, verläuft die Dissoziation des ersten Protons der H_2SO_3 und des zweiten Protons der H_2SO_4 nahezu parallel. Der Dissoziationsgrad α_1 der schwefligen Säure fällt von 0.91 auf 0.84, der Dissoziationsgrad α_2 der Schwefelsäure von 0.88 auf 0.79. Es wird also pro oxidiertes HSO_3^--Ion ein H^+-Ion freigesetzt.
Wegen der anomal hohen Äquivalentleitfähigkeit der Protonen hat man in der Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit im Verlauf der Oxidationsreaktion, die nach dem oben Gesagten dem Umsatz von H_2SO_3 zu H_2SO_4 mit hinreichender Genauigkeit proportional ist,

---

[x] Aus Messungen der UV-Adsorption und Ramanspektroskopie (106) wurde geschlossen, daß ein größerer Teil des SO_2 in Form eines Aquokomplexes und nicht als H_2SO_3 vorliegt. Der Anteil an H_2SO_3 soll für eine 0,03 n Lsg. bei nur rund 50 % liegen, bei größerer Verdünnung jedoch höher sein. Aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich dagegen ein wesentlich höherer Anteil an H_2SO_3. Da weder die Menge H_2SO_3 noch die von deren Dissoziationsprodukten genau bestimmbar ist, handelt es sich bei den angegebenen Dissoziationskonstanten nur um scheinbare Dissoziationskonstanten, die aus

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HSO_3^-]}{[H_2SO_3 + SO_{2aq.}]}$$

berechnet wurden.

ein gut geeignetes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein kleiner Fehler resultiert daraus, daß mit steigender Acidität der Dissoziationsgrad von H_2SO_3 und HSO_4^- etwas abnimmt, so daß die Leitfähigkeitszunahme dem Umsatz nicht exakt proportional ist, sondern gegen Ende der Reaktion etwas geringer als zu Beginn.

Berechnet man die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ gemäß

$$\varkappa = \sum_{o}^{i} \Lambda_i \times z_i \times c_1$$

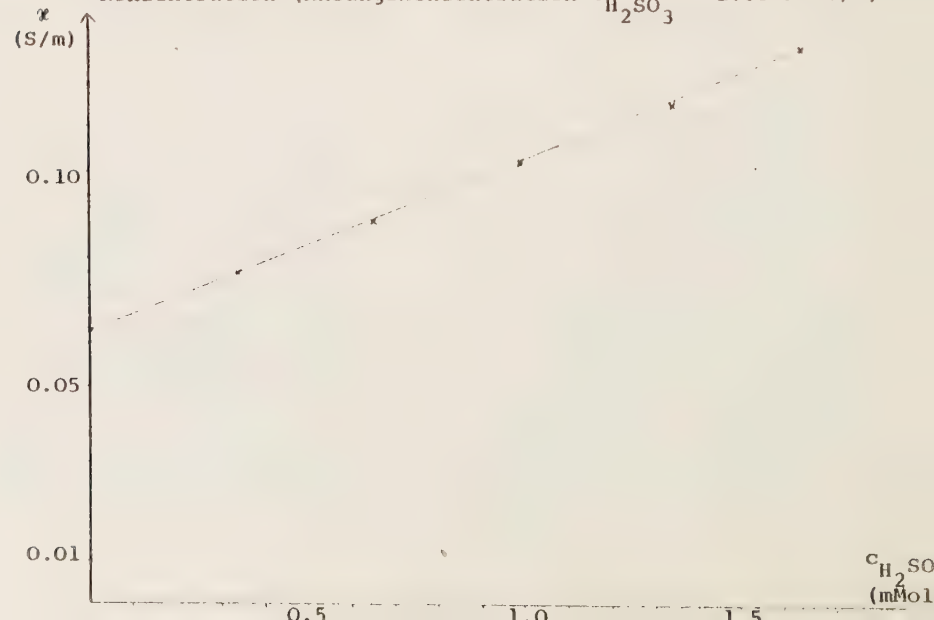
Λ_i = Äquivalentleitfähigkeit des Ions i bei unendlicher Verdünnung

z_i = Ladung des Ions i

c_i = Konzentration des Ions i

unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade, so findet man recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Leitfähigkeiten. Für die Leitfähigkeit der schwefligen Säure ($c = 1.65 \times 10^{-3}$ Mol/l) errechnet sich $\varkappa_a$ = 0.063 Siemens/m, gefunden wird $\varkappa_a$ = 0.057 S/m, für die maximal erreichbare Endleitfähigkeit nach vollständiger Oxidation zu Schwefelsäure errechnet sich $\varkappa_e$ = 0.127 S/m, gefunden wird $\varkappa_e$ = 0.123 S/m.

Abb. 5 Berechnete Leitfähigkeitsänderung bei der Zunahme der H_2SO_4-Konzentration (Anfangskonzentration $c_{H_2SO_3}$ = 1.65 mMol/l).



II. 3.2. Versuchsbeschreibung

Als Reaktionsgefäß diente ein etwa 600 ml fassender Dreihalskolben, der zur Konstanthaltung der Reaktionstemperatur mit einem Wasserbad thermostatisiert wurde. Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Konduktometer (Radiometer Kopenhagen, Typ CDM3), die verwendete Platinelektrode stammte von der Firma WTW Weilheim. Es handelte sich dabei um eine sogenannte Schaufelelektrode, die gewährleistet, daß die Konzentration der Lösung im Elektrodenraum identisch mit der Konzentration der restlichen Lösung ist und Diffusionsprozesse die Messung nicht stören. Die Registrierung des Leitfähigkeitsverlaufes erfolgte mit einem Potentiometerschreiber Servogor S (Metrawatt GmbH Nürnberg).

500 ml entsalztes, siedendes Wasser wurde unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff (ca. 3 l/h) auf die jeweilige Reaktionstemperatur (meist 20.0 ^{o}C) abgekühlt. Die Leitfähigkeit betrug etwa 10^{-4} S/m. Nun wurde bis zum Erreichen der gewünschten Anfangsleitfähigkeit SO_2 aus einer Stahlflasche eingeleitet. Durch die so erhaltene wässrige schweflige Säure wurde während der gesamten Reaktionsdauer ein konstanter Sauerstoffstrom von 3 l/h (gemessen mit einem Durchflußmesser der Fa. Brooks) geleitet. Die Zugabe der Kohlenstoffproben erfolgte 10 Minuten nach Beginn der Sauerstoffeinleitung, die Einwaage betrug im Regelfall eine Kohlenstoffmenge entsprechend einer Oberfläche von 100 m^2. Die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gleichmäßig bewegt.

Die Oxidation der schwefligen Säure durch Sauerstoff in Abwesenheit eines Katalysators ist unter den gewählten Versuchsbedingungen unmeßbar langsam, wie durch einen Blindversuch bewiesen wurde.
Der zu einer vorgegebenen Leitfähigkeit gehörige SO_2-Gehalt der Lösung wurde durch jodometrische Titration ermittelt. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde eine Lösung mit gewünschter Anfangskonzentration bei 20 ^{o}C hergestellt und die Leitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur gemessen. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde ihr SO_2-Gehalt erneut bestimmt, um zu überprüfen, ob beim Erwärmen nicht etwa SO_2 ausgetrieben worden war. Die durch vollständige Oxidation der schwefligen Säu-

re erreichbare maximale Endleitfähigkeit konnte durch Zugabe von elektrolytfreiem Wasserstoffperoxid festgestellt werden. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die so erzielten Ergebnisse.

Tab. 4 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit (LF) von schwefliger Säure.

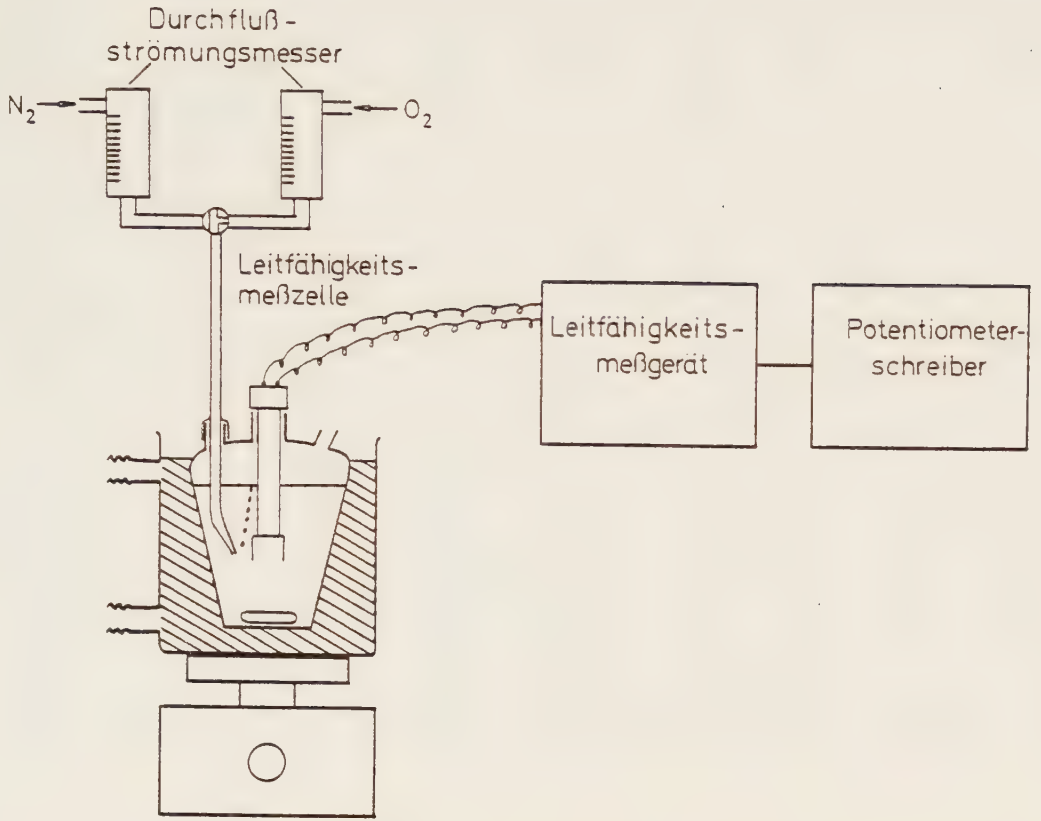
Temperatur	Konzentration (Mol/l)	LF (S/m)	LF nach Oxid.m. H_2O_2 [x] (S/m)
20 °C	1.65×10^{-3}	0.057	0.123
	2.60	0.085	0.184
	3.40	0.114	0.248
	4.95	0.156	0.345
30	1.65	0.063	0.137
40	1.65	0.073	0.155

[x] In dieser Spalte ist die durch vollständige Oxidation maximal erreichbare Leitfähigkeit angegeben.

Eine zur Kontrolle der Ergebnisse in einigen Fällen durchgeführte Titration der Schwefelsäure ergab die gleichen Konzentrationen und bestätigte somit die Richtigkeit der zu einer bestimmten Leitfähigkeit gehörenden Konzentration der schwefligen Säure.

Ein Beitrag von Wasserstoffperoxid zur Leitfähigkeit muß nicht berücksichtigt werden, wie durch Verdünnen von reiner Schwefelsäure bis zur gewünschten Konzentration und Messung der zugehörigen Leitfähigkeit gezeigt werden konnte. In der Abbildung 6 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

Abb. 6 Versuchsanordnung bei der konduktometrischen Messung der Oxidation von schwefliger Säure.



II. 3.3. Meßergebnisse

II. 3.3.1. Allgemeine Betrachtungen zum Kurvenverlauf

Bei fast allen zum ersten Mal eingesetzten Kohlenstoffen trat unmittelbar nach der Substanzzugabe ein Minimum in der Leitfähigkeitskurve auf. Beim Durchlaufen dieses Minimums wird die Abnahme der Leitfähigkeit, die auf die Adsorption von schwefliger Säure an basische Oberflächengruppen zurückgeführt wird, durch die Zunahme der Leitfähigkeit infolge der bei der Oxidation freiwerdenden Protonen überlagert.
Einen Beweis für die Adsorption der schwefligen Säure lieferte die Beobachtung, daß bei einer zweiten Messung mit einer abfiltrierten und gründlich mit Wasser gewaschenen Probe das Leitfähigkeitsminimum viel kleiner war oder sogar ganz fehlte, da zumindest ein Teil der basischen Zentren bereits blockiert war.
Der gleiche Effekt trat auf, wenn man die Probe vor dem ersten Einsatz mit verdünnter Salzsäure schüttelte und anschließend gründlich auswusch.
Wurde die Probe dagegen vor dem zweiten Einsatz mit verdünnter Natronlauge behandelt und dann mit Wasser gewaschen, trat das Leitfähigkeitsminimum wieder auf. In diesem Fall waren die adsorbierten Säureanionen durch Hydroxylionen ersetzt.

Leitet man anstelle von Sauerstoff Stickstoff durch die Lösung, kommt es bei Zugabe der Probe nur zu einer Abnahme der Leitfähigkeit, die nach etwa 5 bis 20 Minuten ihren Endwert erreicht.

Das auftretende Minimum wird also durch die Zahl der basischen Zentren sowie durch die katalytische Aktivität der Probe bestimmt.
Die Kurve für die Oxidationsreaktion allein ergibt sich, wenn man die bei reiner Adsorption auftretende Leitfähigkeitsabnahme von der bei der Reaktion gemessenen Kurve subtrahiert. Man erhält so eine Kurve, die nach zwei- bis zehnminütiger Anlaufperiode einen annähernd linearen Verlauf aufweist. Die Anlaufperiode geht vermutlich auf Diffusionseffekte zurück. Die Steigung des linearen Teilstückes ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der maximalen Steigung der gemessenen Leitfähigkeitskurve

nach Durchlaufen des Minimums, so daß die Subtraktion der Adsorptionskurve normalerweise nicht erforderlich ist.

Die maximale Steigung der Meßkurve ist der Umsatzgeschwindigkeit proportional und stellt somit ein Maß für die katalytische Aktivität des Kohlenstoffes dar. Der Proportionalitätsfaktor errechnet sich aus der Konzentration der schwefligen Säure und der maximalen Leitfähigkeitsänderung bei vollständiger Oxidation.

Man erhält:

$$\text{Katalytische Aktivität (Mol } s^{-1}m^{-2}) = f \times m \times \frac{1}{EW}$$

f = Proportionalitätsfaktor

m = Steigung der Leitfähigkeitskurve

EW = Einwaage Kohlenstoff in m^2

Mit fortschreitender Reaktion wird der Anstieg der Leitfähigkeit langsamer, das Ende der Reaktion ist am waagrechten Verlauf ($d\varkappa/dt \approx 0$) deutlich zu erkennen.
In seltenen Fällen, bei sehr engporigen Aktivkohlen, durchläuft die Kurve kurz vor dem Reaktionsende ein kleines Maximum. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Annahme, daß zu diesem Zeitpunkt noch nicht alle basischen Zentren im Innern des Porensystems abgesättigt sind und es so durch die Adsorption von Hydrogensulfationen zu einer leichten Abnahme der Leitfähigkeit kommt, wenn die Diffusion langsamer erfolgt als die Oxidationsreaktion.
Mit keinem Kohlenstoff konnte bei der Oxidationsreaktion die maximale Endleitfähigkeit erreicht werden, die sich bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid einstellte. Genau wie das Leitfähigkeitsminimum zu Beginn der Reaktion ist das auf die basischen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen. Unvollständige Oxidation und damit eine niedrigere Leitfähigkeit liegt nicht vor, da die Zugabe von Wasserstoffperoxid nach Reaktionsende zu keinem weiteren Anstieg der Leitfähigkeit führt.

Man sollte also erwarten, daß sich die gleiche Leitfähigkeit einstellt, wenn man den Kohlenstoff erst nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid zugibt, oder wenn man den Kohlenstoff in eine durch Verdünnen von Schwefelsäure erhaltene Lösung gleicher Konzentra-

tion einbringt. Die mit einigen Anthralurpräparaten durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen bei der Adsorption von Schwefelsäure ergaben eine recht gute Übereinstimmung mit der durch Oxidation erreichbaren Endleitfähigkeit.
Die Reproduzierbarkeit der Messungen war im allgemeinen zufriedenstellend bis gut, die gefundenen Abweichungen lagen bei ca. 5 Prozent der Absolutwerte. Allerdings kam es in Einzelfällen trotz gleicher Bedingungen und Einsatz identisch behandelter Kohlenstoffe zu extremen Abweichungen bei der maximalen Oxidationsgeschwindigkeit, die z.T. bis zu 50 Prozent betrugen. Diese großen Abweichungen können nur mit Inhomogenitäten im mikrokristallinen Bereich der Proben erklärt werden, die sich in besonders ungünstigen Fällen auch makroskopisch bemerkbar machten.

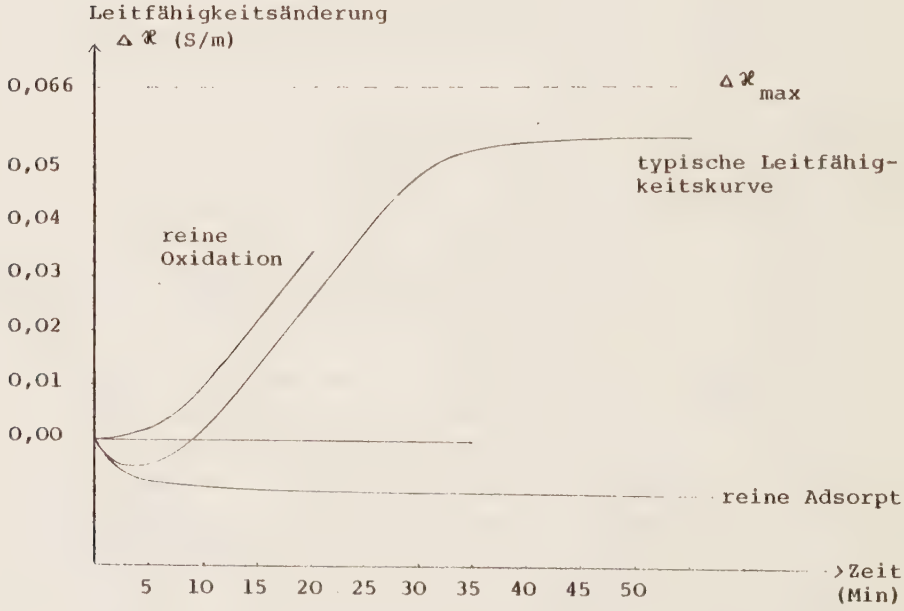


Abb. 7 Allgemeiner Kurvenverlauf bei der konduktometrischen Messung der Oxidation von schwefliger Säure.

II. 3.3.2. Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe.

Um einen völlig korrekten Vergleich der einzelnen Kohlenstoffe zu erhalten, wäre es nötig, alle Proben unter gleichen Bedingungen vorzubehandeln. Da einige Kohlenstoffe bereits extrahiert übernommen wurden, ist der Vergleich aller in Tabelle 5 aufgeführten Proben nur bedingt möglich.
Die bei den einzelnen Experimenten eingesetzte Kohlenstoffmenge entspricht einer Oberfläche von 100 m^2, wobei bei Aktivkohlen die in II. 2.1. gemachten Einschränkungen bezüglich der Realität dieser Größe zu beachten ist. Aus diesem Grund geben die Tabellenwerte die katalytische Aktivität pro m^2 (Spalte 3) und pro Gramm (Spalte 4) Kohlenstoff an.
Zu diesen Angaben muß noch eine kritische Bemerkung gemacht werden. Wie frühere Experimente (82) zeigten, ist die katalytische Aktivität bei Stoffen mit sehr engen Poren nicht genau proportional der Einwaage. Vor allem für große Einwaagen ergibt sich, vermutlich auf Grund von Diffusionseffekten, eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Die bei den Aktivkohlen angegebenen Werte für die katalytische Aktivität pro Gramm Einwaage sind demnach rein rechnerische Werte, die im realen Versuch mit so großer Einwaage nicht ganz erreicht werden. Mit den bei den Messungen verwendeten kleinen Einwaagen ist die lineare Abhängigkeit dagegen noch sehr gut erfüllt, so daß kleine, versuchsbedingte Schwankungen der Einwaage keinen zusätzlichen Fehler verursachen.

Tab. 5 Übersicht über die katalytische Aktivität verschiedener Ruße und Aktivkohlen bei der Oxidation schwefliger Säure. $c = 1.65$ mMol/l, $T = 20^{o}C$, $P_{O_2} \simeq 1$ bar, Einwaage entsprechend 100 m^2.

Probe	Vorbehandlung [x]	Katalyt. Aktivität nMol/m^2s	µMol/gs
Acetogenruß	-roh-300	0	0
Anacarbon	-roh-300	0	0
CK 3	-roh-300	0	0
Corax 3	-roh-300	0.135	0.011
Anthralur Sta	-roh-300	2.08	1.16
Eponit BEN	-roh-300	0.40	0.28
Norit BRX	-roh-300	0.47	0.85
ZK 1	-roh-300	0	0
Anacarbon	-HCl-300	0	0
CK 3	-HCl-300	0	0
Anthralur Sta	-HCl-300	1.56	1.04
Eponit BEN	-HCl-300	0.379	0.28
Corax 3	-e-300	0.09	0.0075
Anthralur Sta	-e-300	1.77	0.77
Norit BRX	-e-300	0.374	0.641
Anthralur Sta	-e HCl-300	0.92	0.32

[x] Verwendete Abkürzungen siehe II. 1.3. S. 21

Aktivkohlen weisen im allgemeinen eine deutlich größere Aktivität auf als Ruße, die zum Teil, ebenso wie Zuckerkohle, völlig inaktiv sind.
Durch die angewandten Reinigungsverfahren verringert sich die katalytische Aktivität, wie am Beispiel von "Anthralur Sta" gut zu beobachten ist. Merkwürdig und zunächst etwas unverständlich ist der besonders große Effekt bei der Extraktion mit Xylol/ Ether und anschließend Salzsäure.

Daß die katalytische Aktivität nicht auf Verunreinigungen bzw. auf in der Kohle enthaltene Übergangsmetalle zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß die Asche von mit Salzsäure extrahiertem "Anthralur Sta" völlig inaktiv war. Die Asche von mit Xylol/ Ether extrahiertem "Anthralur Sta" zeigte eine geringe katalytische Aktivität.

II. 3.3.3. Einfluß der Temperaturbehandlung

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf den Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf die katalytische Wirksamkeit von Kohlenstoffen (31,36,43). Auch vom Verfasser dieser Arbeit konnte ein solcher Effekt bereits früher mit dem Ruß "Corax 3" nachgewiesen werden (82). Maximale katalytische Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure zeigte der Ruß nach dem Verkoken bei 1100 ^{o}C. Weitere Steigerung der Verkokungstemperatur verringerte die Aktivität.

Nachstehend wird die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Temperaturbehandlung für verschiedene Aktivkohlen beschrieben.

Abb. 8 Katalytische Aktivität von "Anthralur Sta" bei der Oxidation schwefliger Säure in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung.

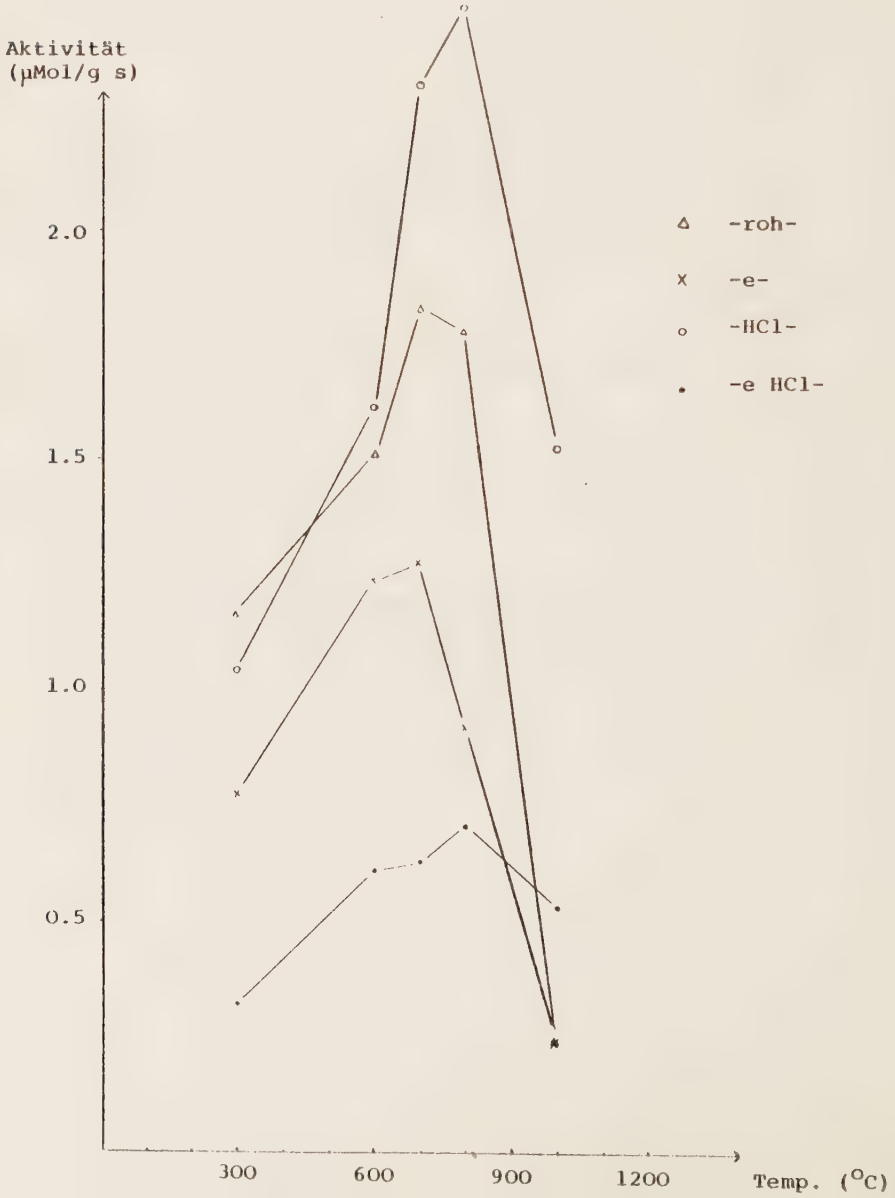


Abbildung 8 gibt den Verlauf der katalytischen Aktivität von verschieden vorgereinigtem "Anthralur Sta" von der thermischen Nachbehandlung wieder. Das Maximum der Aktivität liegt unabhängig von der gewählten Reinigungsart bei einer Nachbehandlungstemperatur von 700-800 °C.
Eine Vergrößerung der Aktivität läßt sich nur durch Extraktion der Rohkohle mit Salzsäure erzielen, die anderen Reinigungsverfahren verringern die Aktivität verglichen mit unbehandeltem Anthralur.
Auffallend ist der allen Präparaten gemeinsame starke Anstieg der Aktivität im Bereich von 300-600 °C sowie der steile Abfall nach Durchlaufen des Aktivitätsmaximums.

"Norit BRX" wurde im Rohzustand und nach der Extraktion mit Xylol/Ether verkokt. Größte katalytische Aktivität trat auch hier im Bereich von 700-800 °C Nachbehandlungstemperatur auf. Gleiches gilt für "Eponit BEN", mit konz. Salzsäure ausgekocht und im Hochvakuum entgast.
Demgegenüber konnte bei einer inaktiven Zuckerkohle durch Temperaturbehandlung keine Aktivitätssteigerung erzielt werden.

Offensichtlich ist es durch thermische Nachbehandlung bei manchen Kohlenstoffen möglich, die katalytische Aktivität zu erhöhen. Bei den untersuchten Aktivkohlen liegt die optimale Nachbehandlungstemperatur bei 700-800 °C, also niedriger als bei dem Ruß "Corax 3".
Tabelle 6 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tab. 6 Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf die katalytische Aktivität verschiedener Aktivkohlen bei der Oxidation von schwefliger Säure ($T = 20\ ^{o}$; $P_{O_2} \simeq 1$ bar; $c = 1.65$ mMol/l)

Probe	Vorbehandlung	Oberflächengruppen[x] s (µval/g)	b	katal. Aktivität nMol/m²s	µMol/gs
Anthralur	-roh-300	245	1180	2.08	1.16
	-roh-600	164	1230	2.50	1.51
	-roh-700	87	1250	2.93	1.83
	-roh-800	93	1200	3.27	1.78
	-roh-1000	86	825	0.45	0.24
	-e-300	390	994	1.77	0.77
	-e-600	302	1108	2.29	1.24
	-e-700	217	1193	2.37	1.28
	-e-800	223	1137	1.67	0.92
	-e-1000	142	945	0.60	0.24
	-HCl-300	376	430	1.56	1.04
	-HCl-600	348	567	2.27	1.61
	-HCl-700	311	613	3.19	2.31
	-HCl-800	371	650	3.42	2.48
	-HCl-1000	184	644	2.40	1.52
	-e HCl-300	517	417	0.92	0.32
	-e HCl-600	207	752	1.08	0.61
	-e HCl-700	142	666	1.12	0.63
	-e HCl-800	126	657	1.42	0.71
	-e HCl-1000	169	552	1.35	0.53
Eponit BEN	-HCl-300	245	288	0.38	0.28
	-HCl-700	51	419	0.67	0.51
	-HCl-800	65	448	0.53	0.40

Tab. 6 Fortsetzung

Probe	Vorbehandlung	Oberflächengruppen[x] s (µval/g)	b	katal. Aktivität nMol/m²s	µMol/gs
Norit BRX	-roh-300	187	510	0.47	0.85
	-roh-700	218	619	0.63	1.16
	-roh-800	170	600	1.07	1.93
	-e-300	101	400	0.37	0.63
	-e-700	54	601	0.69	1.20
	-e-1000	67	573	0.60	1.07
ZK 1	-roh-300	1370	15	0	0
	-roh-700	102	285	0	0
	-roh-800	59	358	0	0

[x] Oberflächengruppen s: durch Adsorption von verd. NaOH bestimmbare sauere Gruppen
b: durch Adsorption von verd. HCl bestimmbare basische Gruppen

Durch die thermische Nachbehandlung der Kohlenstoffe wird nicht nur die katalytische Aktivität, sondern auch die Menge der Oberflächengruppen beeinflußt. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der saueren Gruppen ab, die der basischen Gruppen zunächst zu. Bei Temperaturen über 800 °C sinkt meist auch die Zahl der basischen Gruppen pro Gramm Kohlenstoff. Allerdings nimmt bei einigen Kohlenstoffen bei so hohen Nachbehandlungstemperaturen auch die spezifische Oberfläche ab, so daß die Zahl der basischen Gruppen bezogen auf die Oberfläche teilweise sogar zunimmt.

Die Zahl der basischen Gruppen beeinflußt, wie bereits erwähnt, infolge von Adsorption den Verlauf der Leitfähigkeitskurve zu Beginn und am Ende der Reaktion. Es muß also angenommen werden, daß die Oberflächengruppen auch die katalytische Aktivität selbst beeinflussen.
Bedauerlicherweise ist es aber nicht möglich, eine einfache Korrelation zwischen der Menge der Oberflächengruppen und der ka-

talytischen Aktivität herzustellen, wie ein Blick auf Tabelle 6 zeigt.
Weiterer Einblick in diese Zusammenhänge sollte durch verschiedene Vorbehandlungen der Probenoberfläche gewonnen werden.

II. 3.3.4. Einfluß der Oberflächenbehandlung

Es hatte sich gezeigt, daß eine Probe, die bereits einmal als Katalysator eingesetzt war, nach dem Waschen mit Wasser und Entgasen bei 300 ^{o}C nicht mehr die ursprüngliche Aktivität erlangt, was auf die Adsorption von Schwefelsäure an basischen Zentren und somit deren Blockierung zurückgeführt wurde. Um diese Vermutung zu bestätigen wurden die basischen Oberflächengruppen vor der Katalysereaktion durch Schütteln mit verd. Salzsäure blokkiert. Dazu wurden 0.3 - 0.4 g eines Anthralurpräparates etwa 20 Stunden mit 0.05 n HCl geschüttelt, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 80 ^{o}C an Luft bei 300 ^{o}C im Hochvakuum entgast.
Eine anschließend durchgeführte Bestimmung der Zahl der basischen Oberflächengruppen ergab, daß etwa die Hälfte blockiert worden war. Die Zahl der saueren Gruppen hatte sich nicht geändert. Die katalytische Aktivität war kleiner als bei der unbehandelten Probe (vgl.Tab. 7, S.50). Um die Adsorption von Cl^- zu beweisen, wurde die entgaste Probe mit 0.05 n NaOH 2 Stunden geschüttelt und dann kurz aufgekocht. Durch Titration der durch NaOH desorbierten Cl^--Ionen mit 0.1 n $AgNO_3$ wurde die von der Probe abgelöste Menge zu ca. 300 µval/g Kohlenstoff bestimmt, d.h. an der Oberfläche werden beim Schütteln mit HCl tatsächlich Cl^--Ionen adsorbiert.
Wurden statt der basischen Gruppen die saueren Gruppen durch Schütteln mit verd. Natronlauge blockiert, nahm die Aktivität sogar noch etwas stärker ab. Um festzustellen, ob diese Aktivitätsabnahme auf die Bildung von OH^--Ionen durch hydrolytische Desorption von Na^+-Ionen, verbunden mit einer Abnahme der H_2SO_3-Konzentration zurückgeht, wurde die Probe in dest. Wasser gegeben. Dabei trat ein, allerdings kleiner (9×10^{-4} S/m), Anstieg der Leitfähigkeit auf. Berechnet man daraus die Menge der gebildeten OH^--Ionen, ergibt sich ein Wert von etwa 30 µMol pro Ansatz,

also 60 µMol/l. Bezogen auf 1 g Kohlenstoff sind das ca. 170 µMol OH-Gruppen, ein Wert, der recht gut mit der Zahl der saueren Gruppen dieser Probe übereinstimmt.
Einen Hinweis auf die Bildung von OH^- liefert auch das leicht vergrößerte Leitfähigkeitsminimum (vgl.Anh.Abb.5.). Daß allerdings die geringe Abnahme der H_2SO_3-Konzentration von 1.65 auf ca. 1.60 mMol/l ausreicht um die starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, scheint sehr unwahrscheinlich.

Auch andere Vorbehandlungsarten wirkten sich auf die erzielbare Umsatzgeschwindigkeit aus. Behandelte man A-e-700 kurzzeitig mit 30 %igem Wasserstoffperoxid, entstanden sauere Oberflächenoxide bei gleichzeitiger Abnahme der Menge der basischen Oberflächengruppen. Die katalytische Aktivität verringerte sich noch stärker wie durch Blockieren der saueren Gruppen (vgl.Tab. 7. S.50).

Bei Zugabe des Kohlenstoffes zu einer 5 %igen Lösung von Na_2S in Wasser nahm sowohl die Zahl der basischen wie auch der saueren Oberflächenzentren leicht ab, desgleichen die Aktivität. Eine stärkere Abnahme der Aktivität trat auf, wenn Anthralur in Wasser suspendiert wurde und durch diese Lösung einige Minuten gasförmiger Schwefelwasserstoff geleitet wurde. Dabei wird Schwefel abgeschieden, der offensichtlich Poren an der Kohlenstoffoberfläche verstopft, wie aus der Abnahme der Größe der spezifischen Oberfläche von 540 m^2/g auf 450 m^2/g hervorgeht.
Wusch man ein mit Xylol/Ether extrahiertes Präparat mit Wasser, nahm die Zahl der Oberflächengruppen ebenfalls leicht ab, die katalytische Aktivität leicht zu.
Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen nimmt die katalytische Aktivität in jedem Fall ab, wenn die Probenoberfläche durch Adsorption kontaminiert wird, gleichgültig, ob dabei die saueren oder die basischen Oberflächengruppen blockiert werden, oder ob durch Verstopfen von Poren die Größe der zugänglichen Oberfläche verkleinert wird.
Ein Vergleich des mit NaOH, HCl oder H_2O_2 vorbehandelten Anthralur zeigt, daß die Zahl der freien basischen Oberflächenzentren für die katalytische Wirksamkeit anscheinend sogar ohne Bedeutung ist. Die geringste Aktivität besitzt das mit H_2O_2 umgesetzte Präparat, während das mit HCl geschüttelte Präparat trotz der

kleineren Zahl freier basischer Oberflächenzentren die größte Wirksamkeit aufweist. Schütteln mit Natronlauge, das auf die Menge der basischen Zentren praktisch keinen Einfluß [x] hat, reduziert die Aktivität dagegen deutlich, Andererseits beeinflussen die freien basischen Oberflächenzentren die Adsorption der schwefligen Säure, wie aus dem zu Beginn der Reaktion auftretendem Minimum in der Leitfähigkeitskurve folgt, das nach dem Blockieren der basischen Gruppen wesentlich kleiner ist.

Es besteht also kein direkter Zusammenhang zwischen der an diesen Zentren adsorbierten schwefligen Säure und der Oxidationsgeschwindigkeit, was wiederum bedeuten könnte, daß die Oxidationsreaktion nicht an diesen Zentren stattfindet, oder die Konzentration der adsorbierten HSO_3^--Ionen nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.
Ebensowenig wie mit der Zahl der basischen Gruppen ist eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Zahl der saueren Gruppen möglich.
Der eigentliche Grund für die Verzögerung der Reaktion könnte statt dessen darin zu sehen sein, daß durch die Adsorption der freie Zutritt der Reaktionspartner zu anderen, aktiven Plätzen an der Kohlenstoffoberfläche behindert wird.
Andererseits gibt es auch gegen diese Überlegungen gewichtige Einwände. Der Platzbedarf der insgesamt vorhandenen saueren und basischen Oberflächengruppen ist sehr klein im Vergleich mit der spezifischen Oberfläche der Aktivkohle (die allerdings zum größten Teil aus Basisflächen besteht). Die aktiven Zentren müßten den Oberflächengruppen direkt benachbart sein, da sie sonst

---

[x] Tatsächlich ist doch ein kleiner Einfluß feststellbar, und zwar nimmt die Zahl der basischen Oberflächengruppen leicht ab. Der gleiche Effekt tritt auf, wenn die Probe mit Wasser gewaschen wird. Anscheinend befinden sich auf Anthralur geringe Mengen wasserlöslicher, basischer Stoffe, die hierfür verantwortlich sind. Damit ließe sich auch die Tatsache erklären, daß die nach Behandeln mit HCl gefundene Cl^- Menge kleiner ist als man aus der Zahl der verschwundenen basischen Gruppen erwarten würde. → Hinweis auf verschiedenartige basische Gruppen.

durch Adsorption nicht wirksam blockiert werden könnten.

Auf der Suche nach einer anderen Erklärung fiel folgendes auf. Die Adsorption von Säuren ist nicht an allen basischen Zentren gleich stark. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist ein Teil der Zentren blockiert, die restlichen stehen für erneute Adsorption von Säuren zur Verfügung. Bei der katalytischen Oxidation wird deshalb weniger schweflige Säure adsorbiert, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt.
Allerdings läßt sich so das Verhalten nach Adsorption von Natronlauge nicht verstehen. Auch zur Erklärung der trotz der geringeren Zahl der freien basischen Zentren höheren Aktivität von "Anthralur Sta", das mit Salzsäure am Rückfluß gekocht wurde, sind Zusatzannahmen nötig.
Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß außer den basischen Gruppen noch andere Eigenschaften der Kohlenstoffe von großer Bedeutung für die katalytische Aktivität sein müssen.

Umsetzung mit gasförmigem Ammoniak bewirkt eine deutliche Steigerung der Aktivität, wie schon länger bekannt ist (27). Außer mit Ammoniak läßt sich auch mit anderen stickstoffhaltigen Verbindungen eine Aktivitätssteigerung erzielen (67,82). Dabei wird der Stickstoff an der Kohlenstoffoberfläche verschiedenartig gebunden, wobei der Bindungszustand großen Einfluß auf die katalytische Wirkung besitzt.
Verschiedene Präparate wurden bei Temperaturen von 300 ^{o}C und 700 ^{o}C 5 Stunden mit Wasserstoff von etwa 1 bar behandelt. Der hieraus resultierende Effekt auf die katalytischen Eigenschaften war unterschiedlich, insgesamt aber relativ schwach.
Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Probenvorbehandlung sowie deren Auswirkung auf die Oberflächengruppen und die katalytische Aktivität.

Tab. 7 Katalytische Aktivität von Rußen und Aktivkohlen bei der Oxidation von schwefliger Säure nach verschiedenartiger Vorbehandlung der Oberfläche (c = 1.65 mMol/l, T = 20 °C, P_{O_2} = 1 bar, Einwaage entsprechend 100 m^2).

Probe	Vorbehandlung	Oberflächengruppen (µval/g)		N	kat. Aktivität	
		s	b	(µval/g)	(nMol/m^2s)	(µMol/gs)
Anacarbon	-HCl-300	0	0	0	0	0
	-oxid. 12 h/O_2 400° + NH_3/600°	0	0	0	0.17	0.014
CK 3	-chloriert	200	0	180	0.16	0.015
	-chloriert + NH_3 600°	0	290	3310	1.01	0.11
	-chloriert + NH_3 600° + HNO_2	100	0	2600	0.44	0.048
Anthralur	-e-700	217	1193	660	2.37	1.28
	" + H_2SO_3/O_2	nb	nb	nb	1.97	1.06
	" + HCl (0.05n)	230	565	nb	2.04	1.10
	" + NaOH (0.05n)	56	1010	nb	1.32	0.71
	" + H_2O_2 (30 %)	351	880	nb	0.98	0.54
	" + Na_2S (5 %)	133	970	nb	1.52	0.82
	" + H_2S/H_2O	nb	nb	nb	1.06	0.48

Probe	Vorbehandlung	Oberflächengruppen s (µval/g)	b	N (µval/g)	kat. Aktivität (nMol/m^2s)	(µMol/gs)
Anthralur	-e-800	223	1137	630	1.67	0.92
	" + H_2SO_3/O_2	226	400	nb	1.55	0.85
	" + HCl (0.05n)	208	523	nb	1.53	0.84
	" + NaOH (0.05n)	29	1020	nb	1.25	0.69
	" + H_2O	109	1005	nb	1.83	1.01
	-roh-700	105	1250	nb	2.93	1.83
	" + H_2/700	90	1220	nb	2.96	1.86
	-roh-800	93	1200	nb	3.27	1.78
	" + H_2/800	99	1270	nb	3.20	1.91
Eponit	-HCl-300	245	288	nb	0.38	0.28
	" + H_2/300	305	274	nb	0.42	0.32
	-HCl-700	51	419	nb	0.67	0.51
	" + H_2/700	66	475	nb	0.33	0.26
Norit	-roh-300	187	510	nb	0.47	0.85
	" + H_2/300	114	605	nb	0.34	0.61
	-roh-700	218	619	nb	0.63	1.16
	" + H_2/700	174	579	nb	0.66	1.21

II. 3.3.5. Einfluß des pH-Wertes

M. Zuckmantel hatte gefunden (87), daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Oxidation von schwefliger Säure durch den pH-Wert der Lösung beeinflussen läßt. Durch Zugabe von verd. Schwefelsäure senkte sie den pH-Wert auf 2.0 und fand eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Anheben des pH auf 5.0 mit verd. Natronlauge ergab den umgekehrten Effekt. Als Katalysator verwendete sie A-e-700.
Die Überprüfung dieser Beobachtung lieferte ein überraschendes Ergebnis. Wurde nämlich mit Salpetersäure angesäuert, so verringerte sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Befund war Anlaß für eingehendere Untersuchungen.
Ausgehend von reiner schwefliger Säure der Konzentration c = 1.65 mMol/l mit einem pH-Wert von 2.85 - 2.90 (gemessen mit einem pH-Meter Typ 26 der Fa. Radiometer Kopenhagen und einem mit einer Pufferlösung von pH 3.0 geeichtem Glas-Kalomel-Elektrodenpaar) wurde der pH-Wert durch Zutropfen verschiedener Säuren auf Werte von 2.5, 2.0 und 1.5 abgesenkt. Die Konzentration der zugegebenen Säuren war über einen großen Bereich ohne Einfluß auf die Reaktion. Die Messungen wurden unter Zugabe von p.a. Salpetersäure, Salzsäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure durchgeführt.
Zur Berechnung des Anstiegs der Leitfähigkeit bei der Säurezugabe wurde der Dissoziationsgrad α der schwefligen Säure aus der Gesamtprotonenkonzentration gemäß

$$\alpha = - K/2c + \sqrt{K/c + K^2/4c^2}$$

ermittelt. Die zugegebene Säure wird als vollständig dissoziiert angenommen.
Für die reine schweflige Säure mit $c = 1.65 \times 10^{-3}$ Mol/l und $K_1 = 1.54 \times 10^{-2}$ ergibt sich $\alpha_o = 0.91$. Zugabe von Säuren erniedrigt den Dissoziationsgrad. Für die eingestellten Protonenkonzentrationen findet man bei

pH 2.5 $\quad \alpha_1 \simeq 0.86$

pH 2.0 $\quad \alpha_2 \simeq 0.69$

pH 1.5 $\quad \alpha_3 \simeq 0.49$

Für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ gilt:

$$\varkappa = \sum_{\circ}^{i} \Lambda_i \times z_i \times c_i$$

Die in die Berechnung eingesetzten Äquivalentleitfähigkeiten Λ_i bei unendlicher Verdünnung betragen bei 25 °C (88):

$$\Lambda_{H^+} = 3.5 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}val^{-1}$$
$$\Lambda_{NO_3^-} = 0.706 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}val^{-1}$$

(Da für HSO_3^- kein Tabellenwert gefunden wurde, wurde wegen der vergleichbaren Ionengröße der Wert für NO_3^- zugrunde gelegt.)

Für die spezifische Leitfähigkeit folgt:

pH	$\varkappa_{ber.}$	$\varkappa_{gef.}$
2.85	0.063 S/m	0.057 S/m
2.5	0.133	0.127 - 0.145
2.0	0.421	0.42 - 0.44
1.5	1.33	1.20 - 1.25

Die Berechnung wurde nur für Salpetersäurezusatz durchgeführt, aber wegen der nur geringen Unterschiede in den Äquivalentleitfähigkeiten der eingesetzten Säuren sollten die auftretenden Abweichungen nicht allzu groß sein. Unter Berücksichtigung der getroffenen Vereinfachungen ist die gefundene Übereinstimmung recht gut.
Versetzt man die schweflige Säure mit Basen, so sinkt die Leitfähigkeit infolge der Neutralisationsreaktion ab. Statt der Protonen tragen jetzt Metallkationen mit geringerer Äquivalentleitfähigkeit zur spezifischen Leitfähigkeit bei. Auf eine ausführliche Berechnung der Leitfähigkeitsabnahme wurde verzichtet. Eine grobe Abschätzung anhand der Abnahme der Protonenkonzentration und Einsetzen der geringeren Äquivalentleitfähigkeit eines Metallions erbrachte aber zumindest bis zu pH-Werten von 4.0 zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Praxis. Für größere pH-Werte nahm die gemessene Leitfähigkeit praktisch nicht mehr weiter ab.

Dazu ist ferner zu sagen, daß bei Neutralisation eines zu grossen Teils der schwefligen Säure die eingangs getroffenen Voraussetzungen nicht mehr stimmen. An Stelle der einbasigen Säure liegen jetzt nämlich weitgehend deren Salze Hydrogensulfit und Sulfit vor, so daß die Verhältnisse viel komplizierter sind. Zudem lassen sich die Salze der schwefligen Säure leichter oxidieren als die Säure selbst, so daß in Gegenwart von Sauerstoff bereits ohne Katalysator eine langsame Reaktion abläuft.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Oxidationsgeschwindigkeit wurde mit A-e-700 und A-HCl-800 als Katalysatoren untersucht. In den Tabellen 8 und 9 sind die erzielten Resultate zusammengefaßt.

Tab. 8 Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von schwefliger Säure vom pH-Wert der Lösung mit A-e-700 als Katalysator. ($c_{H_2SO_3}$ = 1.65 mMol/l, T = 20 °C, $P_{O_2} \simeq$ 1 bar, Einwaage entsprechend 100 m^2).

pH	Säure/Base	kat.Aktivität (µMol/gs)
1.5	HNO_3	0.77
	HCl	1.47
	$HClO_4$	1.31
	H_2SO_4	1.29
2.0	HNO_3	0.86
	HCl	1.34
	$HClO_4$	1.31
	H_2SO_4	1.30
2.5	HNO_3	0.97
	HCl	0.81
	$HClO_4$	1.22
	H_2SO_4	1.28
2.85	--	1.28
3.0	NaOH	1.04
	KOH	1.11
	$Ca(OH)_2$	1.16
4.0	NaOH	0.78
	KOH	0.75
	$Ca(OH)_2$	0.76

Tab. 9 Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von schwefliger Säure vom pH-Wert der Lösung mit A-HCl-800 als Katalysator. ($c_{H_2SO_3}$ = 1.65 mMol/l; T = 20 °C; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar; Einwaage entsprechend 100 m^2).

pH	Säure/Base	kat. Aktivität (uMol/gs)
1.5	HNO_3	0.900
	HCl	2.27
	$HClO_4$	3.43
	H_2SO_4	2.46
2.0	HNO_3	1.11
	HCl	2.56
	$HClO_4$	2.80
	H_2SO_4	2.36
2.5	HNO_3	1.31
	HCl	2.54
	$HClO_4$	2.75
	H_2SO_4	2.17
2.85	--	2.48
3.0	NaOH	2.74
	KOH	2.25
	$Ca(OH)_2$	2.28
4.0	NaOH	2.00
	KOH	1.82
	$Ca(OH)_2$	1.87

Bevor etwas näher auf die Tabellenwerte eingegangen wird, noch eine Bemerkung zum allgemeinen Kurvenverlauf. Bei Zugabe von Säure trat in allen Fällen ein leicht vergrößertes Leitfähigkeitsminimum auf, was offensichtlich bedeutet, daß an dem Kohlenstoff zusätzlich Säure adsorbiert wird. Bei Zugabe von Alkali bleibt das Minimum zunächst unverändert, nimmt bei pH 4.0 etwas ab und verschwindet schließlich bei höheren pH-Werten ganz.

Die Betrachtung der Meßergebnisse in den Tabellen 8 und 9 scheint die zu Beginn zitierte Erkenntnis von D.D. Eley ("Catalisis is .....") vollkommen zu bestätigen.
Bei Ansäuern mit Salpetersäure sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei beiden Katalysatoren mit abnehmendem pH-Wert. Verwendet man dagegen Schwefelsäure, so bleibt die Umsatzgeschwindigkeit im wesentlichen unverändert. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war befriedigend. Auftretende Abweichungen betrugen ca. 5 - 10 % der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Ansäuern mit Salzsäure bzw. mit Perchlorsäure ergab für beide Katalysatoren unterschiedliche Ergebnisse. Bei Verwendung von A-e-700 hatte Perchlorsäure kaum Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion, die Reproduzierbarkeit war gut. Salzsäure lieferte demgegenüber nur schlecht reproduzierbare Meßwerte, wobei manchmal eine verzögerte, manchmal eine beschleunigte Reaktion zu beobachten war. Mit A-HCl-800 zeigte dagegen Salzsäure kaum Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, während Perchlorsäure beschleunigend wirkte.
Die beobachteten Abweichungen in der Reaktionsgeschwindigkeit waren erheblich größer, in einigen Fällen 20 - 25 %. Die große Zahl der Einzelmessungen erlaubt aber zumindest die Aussage, daß von allen eingesetzten Säuren nur Salpetersäure eindeutig verlangsamend auf die Reaktion wirkt, und zwar umso stärker, je größer die zugegebene Menge ist. Die Wirkung der anderen Säuren ist unterschiedlich, die Effekte sind kleiner. Da die Protonenkonzentration bei gleichem pH in allen Fällen gleich ist, kann hierfür eigentlich nur das Anion verantwortlich sein.

Untersuchungen zum Anioneneinfluß wurden durch Zugabe verschiedener Salze durchgeführt. Die Ergebnisse werden zu einem späteren

Zeitpunkt, in Kapitel II. 3.3.6, beschrieben.
Führte man die Reaktion nach Basenzusatz durch, so ergab sich ein etwas gleichmäßigeres Bild. Mit einer Ausnahme (Zugabe von NaOH bis pH 3.0 mit A-HCl-800 als Katalysator) sank die Oxidationsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert. Für das Verhalten von A-HCl-800 in Gegenwart kleiner Mengen NaOH kann keine Erklärung gegeben werden. Da das Ergebnis viermal reproduziert werden konnte, scheidet ein Meßfehler jedenfalls aus.

Für die eingesetzten Hydroxide ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede, ebenfalls ein Hinweis auf den schwächeren Einfluß der Kationen. In den Abbildungen 9 und 10 sind die erhaltenen Meßergebnisse graphisch dargestellt.

Abb. 9 Einfluß des pH-Wertes auf die katalytische Oxidation schwefliger Säure mit A-e-700 ($c_{H_2SO_3}$ = 1.65 mMol/l, T = 20 °C, P_{O_2} ≃ 1 bar, Einwaage ≙ 100 m^2).

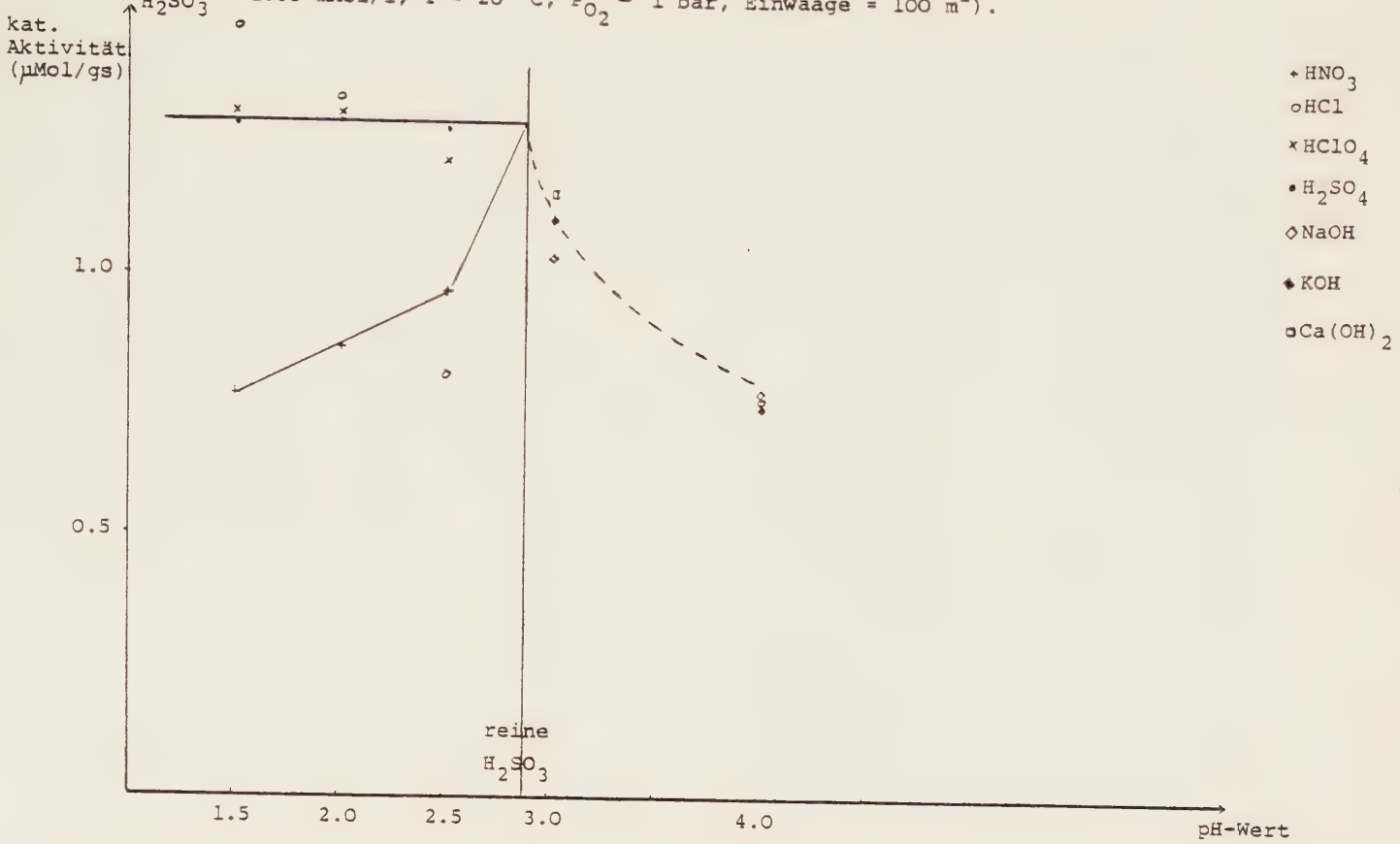
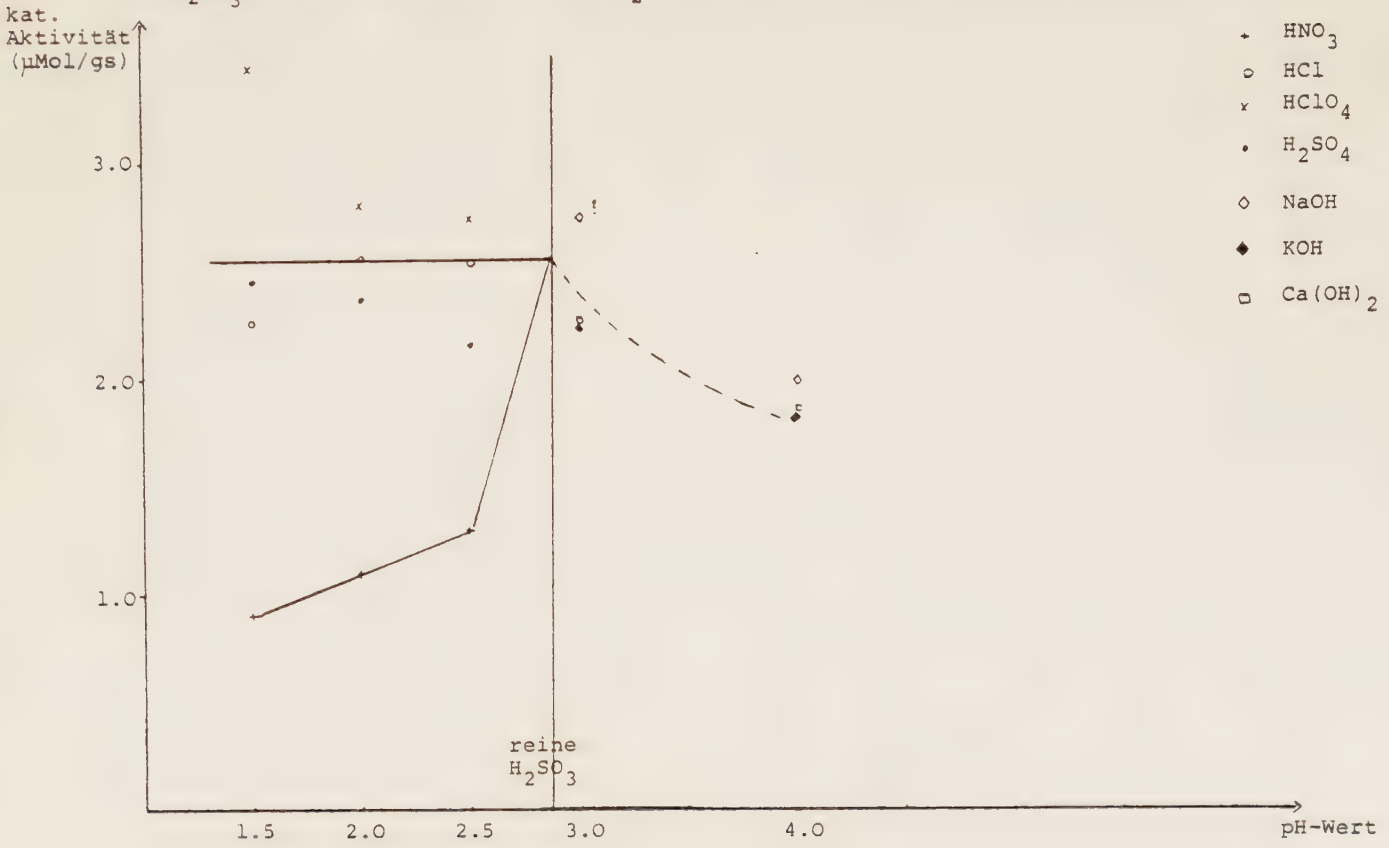


Abb. 10 Einfluß des pH-Wertes auf die katalytische Oxidation schwefliger Säure mit A-HCl-800
($c_{H_2SO_3}$ = 1.65 mMol/l, T = 20°C, P_{O_2} ≈ 1 bar, Einwaage entsprechend 100 m^2)



II. 3.3.6. Vergiftungsreaktionen

Setzt man der schwefligen Säure vor Beginn der Oxidationsreaktion Fremdstoffe zu, verkleinert sich die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe nahezu immer (87).
In der hier vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß organischer Stoffe sowie einiger Salze auf die Aktivität von "Anthralur Sta" überprüft.

a) Zusatz organischer Substanzen

Die Zugabe kleiner Konzentrationen von Hydrochinon (150 mg $\hat{=}$ 2.7×10^{-3} Mol/l) zur SO_2-Lösung hatte keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Bei Hinzufügen des Kohlenstoffs sank die Leitfähigkeit wie üblich ab, die Induktionsperiode bis zum Start der Oxidationsreaktion war aber erheblich länger als in Abwesenheit von Hydrochinon. Sie betrug ca. 15 Minuten. Die Verdoppelung der Hydrochinonmenge führte zu einer Kurve mit geringfügig kleinerer Steigung, die Induktionsperiode verlängerte sich um weitere 2 bis 3 Minuten.
Mit Brenzcatechin ergab sich die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie mit Hydrochinon.
p-Chinon eignete sich nicht als Inhibitor, da es die schweflige Säure sofort vollständig oxidierte.
Benzol reduzierte die Geschwindigkeit der Reaktion deutlich. Allerdings machte es sich störend bemerkbar, daß infolge der Nichtmischbarkeit von Benzol mit Wasser der Kohlenstoff in der organischen Phase angereichert wurde, so daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zum Teil auf die Entfernung des Katalysators aus der wässrigen Phase zurückgehen dürfte. Für einen kleinen Benzolzusatz von nur 0.5 ml trat allerdings nahezu die gleiche Leitfähigkeitsabnahme infolge von Adsorption der schwefligen Säure auf wie in Abwesenheit von Benzol, d.h. die Entfernung des Katalysators aus der wässrigen Phase war noch ohne Bedeutung und somit auch nicht für die Verlangsamung der Oxidationsgeschwindigkeit verantwortlich.
Zugleich liefert diese Beobachtung wieder einen Hinweis darauf, daß die basischen Gruppen zumindest nicht in erster Linie für die Katalyse der Oxidation verantwortlich sind. Tabelle 10 faßt die Ergebnisse dieser Vergiftungsreaktion zusammen.

Tab. 10 Katalytische Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart organischer Inhibitoren. Katalysator ist A-e-700. (c = 1.65 mMol/l, $P_{O_2} \simeq$ 1 bar, T = 20.0 °C)

zugesetzter Stoff	Menge	kat. Aktivität nMol/m² s	µMol/g s
-	-	2.37	1.28
Hydrochinon	2.7 mMol/l	0.42	0.23
Hydrochinon	5.4 mMol/l	0.35	0.19
Brenzcatechin	2.7 mMol/l	0.42	0.23
Benzol	0.5 ml	0.88	0.48
Benzol	1.0 ml	0.76	0.41
Benzol	5.0 ml	0.50	0.27
Benzol	10.0 ml	keine Reaktion	

b) Elektrolytzusatz

Leitfähigkeitsmessungen von Bray und Hunt (96) ergaben, daß sich die Leitfähigkeiten von Mischungen starker Elektrolyte nicht additiv verhalten. Durch die Anwesenheit mehrerer Ionensorten verändern sich die Ionenatmosphären, wodurch sich andere Wanderungsgeschwindigkeiten wie in einem reinen Elektrolyten ergeben. Theoretische Untersuchungen dieser Probleme finden sich in Arbeiten von Falkenhaben und Fischer (97), sowie von Onsager und Fuoss (98). Wegen des erheblichen mathematischen Aufwandes wurde auf die Berechnung der hierdurch verursachten Abweichungen verzichtet. Einfache Berechnungen des Leitfähigkeitsanstiegs infolge der Salzzugabe stimmten vor allem für 1.1 Elektrolyte recht gut mit den gefundenen Werten überein.
Um aber dennoch Aussagen über Mischungseffekte machen zu können, wurden die Leitfähigkeiten der reinen wässrigen Lösungen der Elektrolyte mit den Leitfähigkeitsänderungen verglichen, die bei Zugabe der gleichen Elektrolytkonzentrationen zu der schwefligen Säure auftraten. Bei den eingesetzten 1.1-Elektrolyten traten praktisch keine Abweichungen auf, bei den 1.2-Elektrolyten nur sehr kleine, bei einem 2.2-Elektrolyten war der Leitfähigkeitsanstieg in schwefliger Säure etwas zu gering. Für die zugesetz-

ten Salzkonzentrationen dürfen die Mischungseffekte demnach zumindest für 1.1- und 1.2wertige Elektrolyte vernachlässigt werden, ohne daß daraus ein wesentlicher Fehler entsteht. Das Meßverfahren kann beibehalten werden.
Als Katalysatoren dienten die gleichen Aktivkohlepräparate, die auch schon zur Untersuchung des pH-Einflusses Verwendung fanden, A-e-700 und A-HCl-800.

Tab. 11 Katalytische Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart verschiedener Salze (c = 1.65 mMol/l, T = 20°C, $P_{O_2} \simeq$ 1 bar).

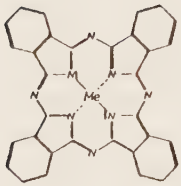
Kohlenstoff	Salz	Konzentration (mVal/l)	kat. Aktivität (µMol/g s)
A-e-700	---	-	1.28
	KNO_3	1.0	0.88
		2.0	0.79
		4.0	0.80
	$Ca(NO_3)_2$	1.0	0.93
		4.0	0.82
	K_2SO_4	1.0	1.14
		2.0	0.96
		4.0	1.10
	$MgSO_4$	1.0	1.20
		4.0	1.14
A-HCl-800	---	-	2.48
	KNO_3	1.0	2.25
		2.0	1.93
		4.0	1.95
	$Ca(NO_3)_2$	1.0	2.24
		2.0	2.05
		4.0	2.04
	K_2SO_4	1.0	2.50
		2.0	2.40
		4.0	2.33
	$MgSO_4$	1.0	2.46
		2.0	2.39
		4.0	2.32

Analog zu den Ergebnissen des pH-Einflusses zeigt sich auch hier, daß der Einfluß der Anionen den der Kationen übertrifft, wobei der Wertigkeit der Ionen keine besondere Bedeutung zuzukommen scheint. Zugabe von Nitrat reduziert die Geschwindigkeit der Oxidation stärker als Zugabe von Sulfat oder Chlorid, ein Effekt, der auch schon beim Ansäuern mit Salpetersäure aufgetreten war. Die Nitrationen sind offenbar zu einer Wechselwirdung mit der Kohlenstoffoberfläche befähigt, die sich von der der übrigen untersuchten Anionen unterscheidet.

Zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach Salzzugabe auftreten, und denen, die nach Versetzen mit vergleichbaren Mengen der entsprechenden Säure gefunden werden, besteht in den meisten Fällen nur ein relativ kleiner Unterschied, wobei die Reaktion nach Säurezugabe keineswegs immer schneller abläuft, wie vor allem bei A-HCl-800 zu sehen ist.
Die von M. Zuckmantel (87) postulierte Reaktionsbeschleunigung durch Protonen scheint daher nicht wahrscheinlich.

II. 3.3.7. Katalytische Aktivität verschiedener Metallchelatkomplexe, dispergiert auf Kohlenstoff

Bei den bisher beschriebenen Reaktionen wurde versucht, die Konzentration der Oberflächengruppen durch Adsorption aus verdünnten Lösungen oder durch Umsetzung mit Wasserstoff bzw. mit stickstoffhaltigen Verbindungen zu beeinflussen, oder die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe durch Zusatz von Fremdsubstanzen während der Reaktion zu verändern.
In einer weiteren Versuchsreihe wurden verschiedene Kohlenstoffe mit organischen Metallchelaten belegt und ihre Aktivität untersucht.
Jahnke und Schönborn (83) beschrieben Fe-Phthalocyanin (Fe-Pc), dispergiert auf einem inaktiven Ruß,als einen aktiven Katalysator bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion. Gut eignete sich auch Cobalt als Zentralatom. Beck et al. (84,85) fanden in Cobaltdibenzo-tetraazaannulen (Co-TAA) sogar einen noch wirksameren Katalysator.



Phthalocyanin (Pc)

Dibenzotetraazoannulen (TAA)

Die sehr hohe katalytische Aktivität von Co-Pc und Fe-Pc zeigte sich auch bei der Oxidation von schwefliger Säure. Die Metallchelate waren auf einem an sich völlig inaktiven Acetogenruß dispergiert [x].

Als ebenfalls außerordentlich aktiv erwies sich Co-TAA, das uns freundlicherweise vom BASF-Farbenlabor zur Verfügung gestellt wurde.

Zur Herstellung des Katalysators wurden 500 mg Kohlenstoff zu einer Lösung von 500 mg Co-TAA in 20 ml 97% iger Schwefelsäure gegeben. Die so erhaltene Suspension wurde tropfenweise in ca. 160 ml Wasser eingebracht. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten gerührt, filtriert und das Filtrat solange gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Das erhaltene Produkt wurde bei 80 ^{o}C an Luft getrocknet, für einige Versuche zusätzlich bei 300 ^{o}C im Hochvakuum entgast. Bedauerlicherweise konnte die Reproduzierbarkeit dieser Herstellungsmethode nicht überprüft werden, da zuwenig von dem Co-Komplex zur Verfügung stand. Insofern sind die Absolutwerte mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten.

---

[x] Für die Überlassung der Proben danke ich Herrn Dr. H. Jahnke von der Robert Bosch GmbH recht herzlich.

Tab. 12 Vergleich der Aktivität verschiedener organischer Metallchelatkomplexe, dispergiert auf "Acetogenruß KT", bei der Oxidation von schwefliger Säure (c = 1.65 mMol/l, T = 20,0°, $P_{O_2} \simeq$ 1 bar). Angegeben ist die Aktivität bezogen auf 1 Gramm Katalysator.

Komplex	Vorbehandlung	katal. Aktivität (µMol/gs)
Co-Pc	----	0.68
	1 x SO_2/O_2 + H_2O + Luft 80°C	0.65
	2 x SO_2/O_2 + H_2O + Luft 80°C	0.75
Fe-Pc	----	1.58
	HV 300	2.37
	HV 300 + 1 x SO_2/O_2 + H_2O + Luft 80°C	1.51
	HV 300 + 2 x SO_2/O_2 + H_2O + Luft 80°C	1.18
Co-TAA	----	2.40
	1 x SO_2/O_2 + H_2O + Luft 80°C	1.16

Es ergab sich die nachstehende Abstufung der katalytischen Wirksamkeit:

Co-TAA > Fe-Pc > Co-Pc

Wurden die Proben nach dem Auswaschen erneut verwendet, so zeigte sich, daß nur das am wenigsten aktive Co-Pc seine Wirksamkeit im wesentlichen unverändert beibehielt, während das Leistungsvermögen von Co-TAA und Fe-Pc stark abnahm.

Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen von Beck et al. (84) überein, wonach die Stabilität der Komplexe bei der elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff umso geringer ist, je aktiver sie sind. Beck führte das auf die größere Löslichkeit des als Zwischenprodukt gebildeten Kations $(MeX)^+$ zurück.

Entgaste man den mit Fe-Pc belegten Acetogenruß bei 300 °C im Hochvakuum, ergab sich ein Gewichtsverlust von rund 15 %. Gleichzeitig trat an den kälteren Zonen des Entgasungsrohres ein nicht weiter untersuchter gelber Niederschlag auf. Eine so behandelte

Probe zeigte größere Aktivität als eine Probe, die nach der Präparation nicht auf höhere Temperaturen erhitzt worden war.

Jahnke et al. fanden bei der Sauerstoffreduktion mit Co-TAA ebenfalls einen Temperatureffekt (86). Eine Elementaranalyse des auf Temperaturen um 400-500 ^{o}C erhitzten Komplexes ergab eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes. Jahnke vermutete, daß es während der Temperaturbehandlung zu einer Polymerisation unter Abspaltung von Wasserstoff und Ausbildung von C-C Bindungen kommt. Hinweise für eine Polymerisation ergaben sich auch aus IR-Untersuchungen (86).
Für die auftretende katalytische Aktivität ist aber nicht nur der Chelatkomplex, sondern auch das Trägermaterial von Bedeutung, wie eine Untersuchung unter Verwendung von Co-TAA auf verschiedenen Trägersubstanzen zeigte. Vor allem bei diesen Meßwerten muß aber noch ein möglicher Einfluß der Probenpräparation berücksichtigt werden.

Tab. 13 Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Co-TAA bei der Oxidation schwefliger Säure vom Trägermaterial. (T = 20 ^{o}C; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar; c = 1.65 mMol/l)

Trägermaterial	spezifische Oberfläche	katal. Aktivität (µMol/gs)
Acetogenruß KT	70	2.40
Graphon	87	1.90
Corax 3, graph. 2900^{o}	66	1.53
Thermax, graph. 2700^{o}	6.6	1.12
Thermax	8.1	0.74
TiO_2	54	1.22

In Vergleichsmessungen war sichergestellt worden, daß die Trägersubstanzen entweder völlig inaktiv waren oder zumindest nur eine sehr kleine Aktivität, verglichen mit der Aktivität des Komplexes, besaßen. Nicht adsorbiertes Co-TAA erwies sich ebenfalls als inaktiv.

Mit zunehmender Zahl der Reaktionszyklen (Katalyse, Auswaschen und Trocknen) nahm die Aktivität bei allen Trägermaterialien ab. Immerhin betrug die Aktivität von Co-TAA auf Thermax beim vierten Einsatz noch etwa 40 % des Anfangswertes, von Co-TAA auf Corax 3, graph. 2900° beim dritten Einsatz noch knapp 60 %.

II. 3.3.8 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Oxidation schwefliger Säure mit "Anthralur Sta" als Katalysator wurde durch Zugabe von Salpetersäure oder eines ihrer Salze wesentlich stärker beeinflußt als durch Zusatz anderer Säuren oder deren Salze, was besondere Wechselwirkung von Nitrat-Ionen mit der Katalysatoroberfläche vermuten ließ. Die Oberfläche des verwendeten Anthralurpräparates wurde daraufhin mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht [x].

a. Experimentelle Grundlagen

Treffen auf eine Probe Röntgenstrahlen, so können von ihr Photoelektronen emittiert werden, deren kinetische Energie von der Bindungsenergie des Elektrons an den Kern und der Anregungsenergie abhängt. Bei geeigneter Wahl der Anregungsenergie besitzen die Photoelektronen eine kinetische Energie, die nur eine sehr geringe freie Weglänge im Festkörper zuläßt, so daß die Information weitgehend auf die Oberfläche begrenzt ist.

---

[x] Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dipl.Chem. R. Schlögl.

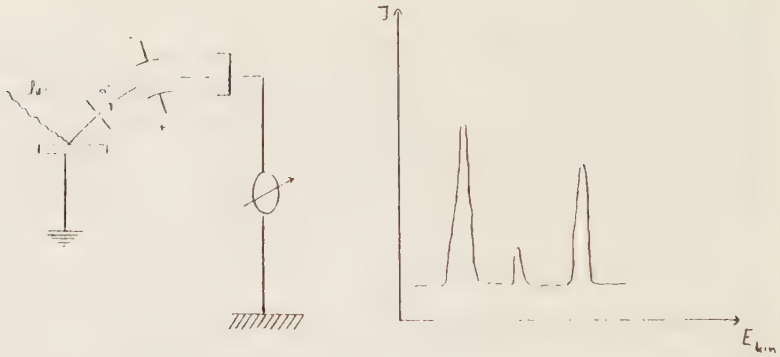


Abb. 11 Schematische Darstellung des Arbeitsprinzips eines Röntgenphotoelektronenspektrometers.

Messungen der kinetischen Energie der emittierten Elektronen bzw. der Intensitätsverteilung der Elektronen mit bestimmter Energie erlauben Aussagen über die Art und Häufigkeit von Atomen in der Festkörperoberfläche.
Die Bindungsenergie E_b eines Elektrons resultiert aus der Differenz der eingestrahlten Energie $h\nu$ und der Summe von kinetischer Energie E_{kin} und Elektronenaustrittsarbeit Φ_p, der Energiedifferenz zwischen dem Energieniveau des Vakuums E_{vak} und der Fermi-Energie E_F.

$$E_b = h\nu - (E_{kin} + \Phi_p)$$

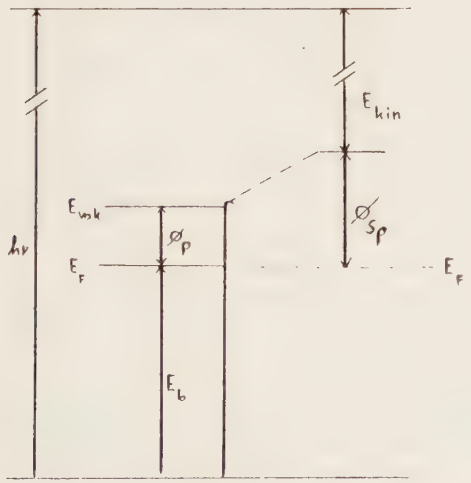
Die beobachtete kinetische Energie ist jedoch kleiner, als man nach dem Gesagten erwarten würde. Durch den Kontakt zwischen Probe und Probenträger baut sich eine zusätzliche Potentialdifferenz auf, die gleich dem Unterschied zwischen den beiden Austrittsarbeiten ist. Die kinetische Energie des Elektrons ist nicht mehr durch die Probenaustrittsarbeit Φ_p, sondern durch die größere Spektrometeraustrittsarbeit Φ_{Sp} gegeben.

$$E_b = h\nu - (E_{kin} + \Phi_{Sp})$$

Der Anteil des Spektrometers ist konstant und läßt sich über ein Eichpotentiometer kompensieren. E_b ist für jedes Ion in einem bestimmten Zustand eine charakteristische Größe. Durch Änderung des Ladungszustandes eines Ions verändert sich auch die Ionisie-

rungsenergie, und zwar bei Änderung um eine Wertigkeitsstufe um etwa 1 eV. Man nennt diese Veränderung chemische Verschiebung.
Mit Hilfe von XPS sind Energieunterschiede, die auch aus einer verschiedenartigen chemischen Umgebung stammen können, im günstigsten Fall bis zu etwa 0.1 eV feststellbar. Man hat somit unter bestimmten Voraussetzungen die Möglichkeit, unterschiedlich an die Oberfläche gebundene Atome zu erkennen.

Chemische Verschiebung kann auch dadurch vorgetäuscht werden, daß sich eine Probe während der Messung auflädt. Aus diesem Grund bezieht man alle Energiewerte auf ein Referenzniveau, das zugleich mit der Probe gemessen wird. Häufig verwendet man hierzu die Kohlenstoff C 1s -Linie.



E_{vak} = Energien. Vakuum
E_F = Fermi-Energie
E_b = Bindungsenergie
E_{kin} = Kinetische Energie des Elektrons
$\varnothing_p$ = Elektronenaustrittsarbeit
$\varnothing_{Sp}$ = Austrittsarbeit des Spektrometers + Elektronenaustrittsarbeit

Abb. 12 Schematische Darstellung der Ionisation eines Rumpfelektrons eines Festkörpers bei XPS.

Für die Untersuchungen stand ein Spektrometer ES 100 (AEI Scientific Apparatus Ltd.) zur Verfügung. Die Anregungsenergie betrug 1486.6 eV (Al Kα).
Der C 1s - Linie wurde die kinetische Energie 1202.0 eV zugeordnet (Bindungsenergie C 1 s = 284.6 eV).

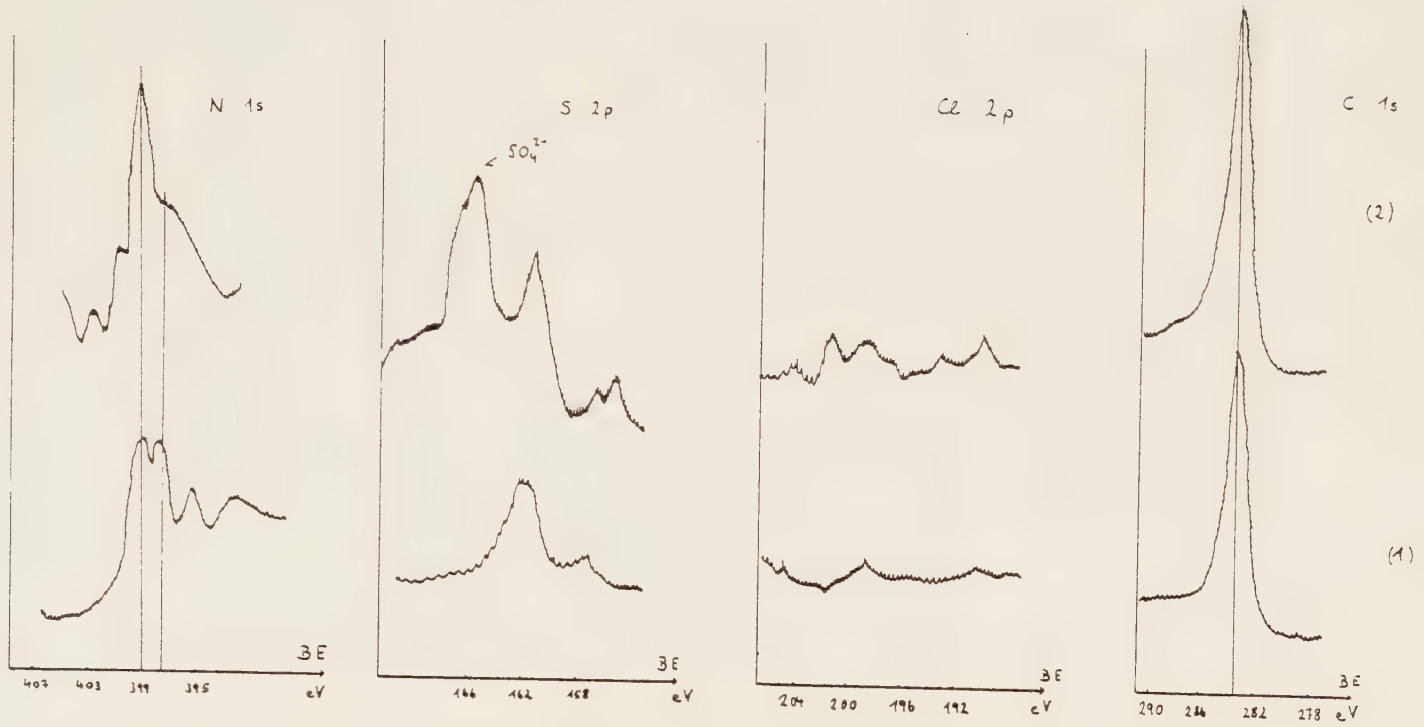
b. Ergebnisse

Geprüft wurde die Veränderung der Oberfläche von A-e-700 durch Einsatz als Katalysator bei der Oxidation schwefliger Säure, sowie der Einfluß, den zugesetze Säuren bzw. Salze auf diese Änderung besitzen. Die Zugabe der Säure erfolgte jeweils bis zu einem pH-Wert der Lösung von 1.5, die zugegebene Salzmenge betrug 1 mval/l. Ferner wurde anhand von verschieden gereinigten Anthralurpräparaten, die alle bei 300 ^{o}C entgast worden waren, der Einfluß der Probenreinigung überprüft.

Die Proben wurden nach der Reaktion abdekantiert, 1 bis 2 mal mit dest. Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 80 ^{o}C an Luft direkt am Spektrometer bei 300 ^{o}C und $p < 10^{-4}$ Pa entgast.

Vor der Diskussion der Spektren ist noch eine Aussage zur Interpretation nötig. Alle Elementspektren waren von außerordentlich geringer Intensität und wurden deshalb mit höchstmöglicher Empfindlichkeitseinstellung vermessen (wesentlich empfindlicher als bei 67). Die Interpretation der Peakfeinstruktur und evtl. geringer chemischer Verschiebung erscheint daher nicht sinnvoll, da Rauscheffekte nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden können. Die im folgenden diskutierten Veränderungen wurden jedoch mehrfach reproduziert, so daß hierfür sicher keine apparativen Effekte verantwortlich sind.
Beim Vergleich der Spektren vor und nach der Katalysereaktion (Abb. 13) fallen Unterschiede im Bereich der N 1s- und der S 2p - Linien auf.
Ein Peak bei der Bindungsenergie 165.5 eV, der erst nach der Aktivitätsmessung auftritt, weist auf an der Probe adsorbiertes SO_4^{2-} hin.
Differenzierter ist das Bild bei den Stickstoffpeaks. Von zwei eng benachbarten Linien etwa gleicher Intensität (BE 399 eV und 397.6 eV) verschiebt sich das Intensitätsverhältnis nach der Reaktion sehr stark zugunsten des Peaks bei 399 eV. Nach (67) dürfte es sich dabei um pyridinartig gebundenen Stickstoff handeln. Der zweite Peak, der auf eine C-N-Mehrfachbindungsstruktur (vgl. 67) hinweist, ist nur noch als schwache Schulter zu erkennen. Der breite Peakverlauf bei dieser Probe überdeckt noch zwei weitere

Abb. 13 XPS-Spektrum von A-e-700 vor (1) und nach (2) der Verwendung als Katalysator bei der Oxidation schwefliger Säure.



Linien bei tieferen Bindungsenergien, die vor der Katalysereaktion deutlich sichtbar waren. Eine genaue Zuordnung dieser Peaks ist wegen fehlender Vergleichsdaten nicht möglich. Bei dem Peak bei 396 eV könnte es sich um nitrilartig gebundenen Stickstoff handeln.
Zu höheren Bindungsenergien hin treten nach der Katalyse zwei kleinere Peaks auf, die im Spektrum von A-e-700 im Ursprungszustand nicht erscheinen. Bei dem kleinen Peak bei etwa 401 eV könnte es sich nach (67) um Py-N-oxid handeln.

Beim C 1s Signal sind keine Unterschiede vorhanden, im Cl 2p Spektrum treten nur sehr schwache Peaks auf, die nach dem Einsatz der Probe etwas deutlicher kommen. Insgesamt liegt der Chloridgehalt der Probe jedoch unter 0.1 %, wie auch schon durch chemische Chloridnachweise gezeigt werden konnte.

Die beim zweiten Einsatz als Katalysator beobachtete Verringerung der katalytischen Aktivität dürfte also in erster Linie auf adsorbiertes Sulfat zurückgehen, das sich im übrigen auch durch gründliches Waschen nicht ganz entfernen ließ, wie in einem Zusatzexperiment gezeigt wurde, sowie auf nicht eindeutig zuzuordnende Veränderungen im Bindungszustand des Stickstoffs an der Kohlenstoffoberfläche.
Für diesen zuletzt genannten Umstand sprechen vor allem die Befunde, die durch Zugabe verschiedener Säuren oder deren Salze erhalten wurden.
Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure ändern am Cl 2p-Spektrum nahezu nichts, gleiches gilt für die Zugabe von KNO_3 und K_2SO_4.
In Gegenwart von HCl und $HClO_4$ ist vor allem die Adsorption von Chlorid und Perchlorat zu erkennen. Dabei fällt auf, daß ein Großteil des Perchlorats offensichtlich an der Oberfläche zu Chlorid reduziert wurde, wie aus der starken Adsorption von Chlorid folgt (Abb. 14).

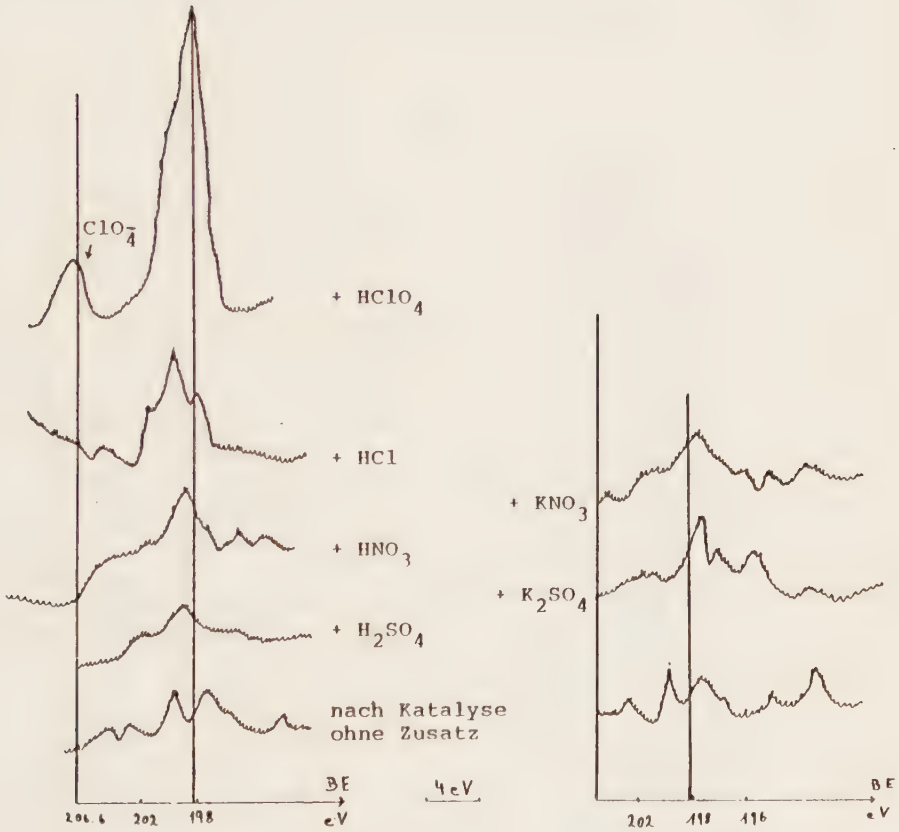


Abb. 14 Cl 2p-Linien von A-e-700 nach katalytischer Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart verschiedener Säuren und Salze.

Zugabe der Säuren bewirkt am Schwefelspektrum keine Änderung, in Gegenwart der Salze KNO_3 und K_2SO_4 ist der Sulfatpeak nur schwach ausgeprägt, was vor allem bei Anwesenheit von K_2SO_4 nur schwer verständlich erscheint. Änderungen der Peaklage sind jedoch auch hier nicht festzustellen (Abb. 15).

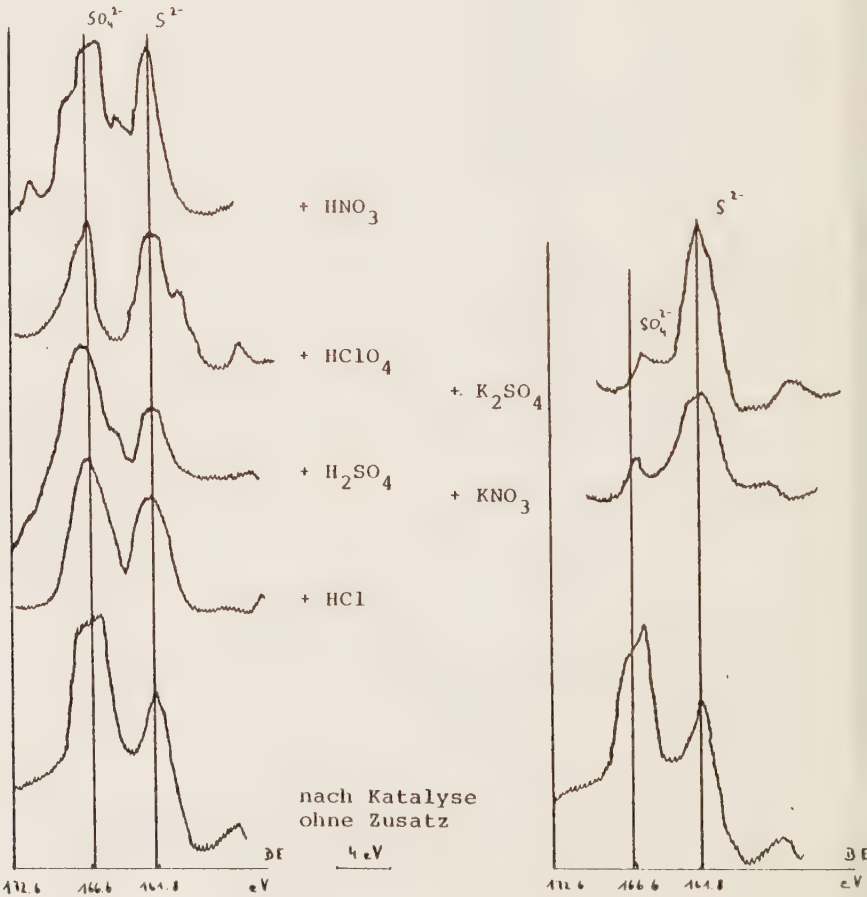


Abb. 15 S 2p-Linien von A-e-700 nach katalytischer Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart verschiedener Säuren und Salze.

Anders liegen die Verhältnisse bei den N 1 s-Linien. Salzsäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure sowie K_2SO_4 besitzen keinen Einfluß. Salpetersäure und KNO_3 dagegen bewirken eine Verschiebung der Peaklage (Abb. 16).

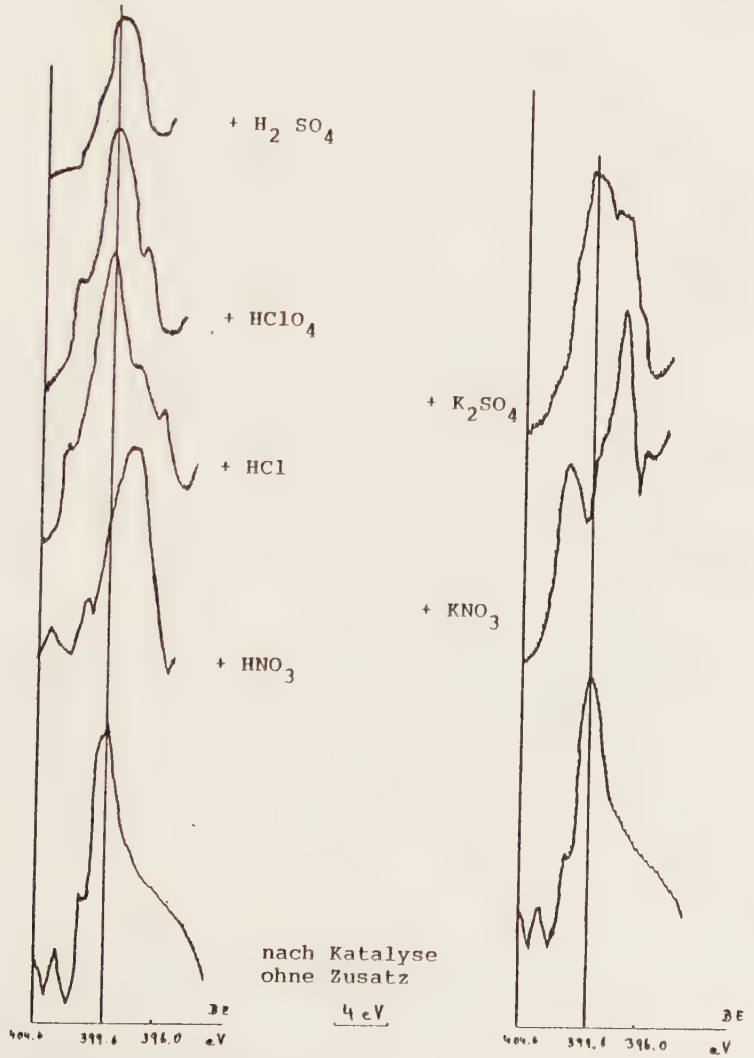


Abb. 16 N 1s-Linien von A-e-700 nach katalytischer Oxidation schwefliger Säure in Gegenwart verschiedener Säuren und Salze.

Die Linie des als pyridinartig bezeichneten Stickstoffs mit einer Bindungsenergie von ca. 399 eV wird in beiden Fällen eindeutig zu tieferen Energien hin verschoben. Diese Veränderung tritt offensichtlich nur bei Zugabe von Nitrationen in Erscheinung, und zwar genügt bei Anthralur bereits die sehr kleine Menge von 0,5 mval auf rund 185 mg Anthralur, um diese Verschiebung zu bewirken (Abb. 16).
Parallel zu dieser Änderung im Bindungszustand des Stickstoffs tritt eine starke Verringerung der katalytischen Aktivität auf. Die bereits formulierte Sonderstellung der Nitrationen findet somit durch diese Ergebnisse ihre Bestätigung. Weitere Aussagen, vor allem über die Art der Veränderung des Stickstoffs durch die Nitrationen, sind mit den vorhandenen Meßdaten leider nicht möglich.
Über den Einfluß der Probenreinigung lassen sich aus den XPS-Spektren ebenfalls einige Informationen gewinnen.
Die Extraktion mit Xylol/Ether hat in erster Linie eine Änderung des N 1s-Signals zur Folge. Ein im Rohzustand auftretender Peak bei 396.5 eV fehlt nach der Extraktion. Möglicherweise wurde durch diese Behandlungart eine N-haltige Verbindung von der Oberfläche abgelöst. Allerdings kann es sich allenfalls um kleine Mengen handeln, da eine chemische Analyse keine Abnahme des Stickstoffgehaltes ergab. Bei den S 2p- und den Cl 2p-Spektren ändert sich nichts.
Rückflußkochen mit konz. Salzsäure beeinflußt die N 1s Peaklage nicht, dagegen zeigt das Verschwinden der S 2p-Peaks die Entfernung von oberflächlich gebundenen Schwefel. Das Cl 2p-Spektrum zeigt eine Adsorption von Chlorid, nach der Intensität des Peaks zu urteilen aber nur in äußerst geringen Mengen von unter 0.1 %.

Die kombinierte Extraktion summiert diese Veränderungen (Abb. 17).

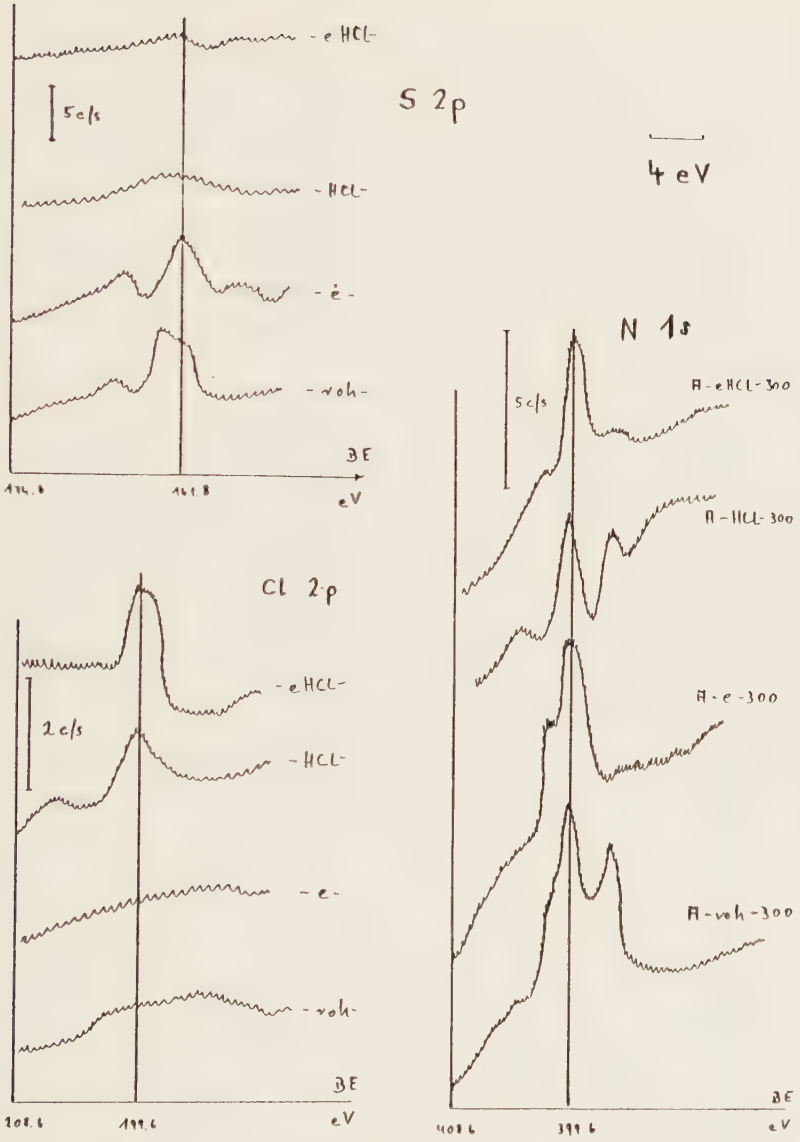


Abb. 17 Einfluß der Probenreinigung bei verschiedenen Anthralur-präparaten, alle bei 300 °C entgast.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Interpretation des C 1s- und des O 1s-Spektrums. Im Rohzustand zeigt das C 1s Signal, das stark asymetrisch mit einem Maximum bei einer BE von 284.6 eV auftritt, zu höherer Bindungsenergie hin eine schwache Schulter, aus der nach der Xylol/Ether Behandlung ein zwar kleiner, aber gut erkennbarer Peak wird, eine Folge der Oberflächenreinigung. Wird die Probe zusätzlich mit Salzsäure ausgekocht, so verschiebt sich dieser Peak um etwa 4 eV zu tieferer Bindungsenergie (Abb. 18). Parallel dazu gewinnt das O 1s Signal an Intensität.
Das könnte bedeuten, daß durch die Reinigung mit Xylol die Kohlenstoffoberfläche bloßgelegt wird und bei dem anschließenden Rückflußkochen mit konz. Salzsäure mit Sauerstoff unter Bildung von C-O-Verbindungen reagiert, oder daß durch die Behandlung mit der Säure sauere Oberflächenoxide freigelegt werden. Tatsächlich werden bei A-e HCl-300 viele sauere Oberflächengruppen gefunden.

Im Sauerstoff O 1s Spektrum sind beim Rohprodukt zwei eben noch aufgelöste Linien bei 532.0 eV und 530.9 eV BE erkenntlich. Nach der Extraktion mit Xylol/Ether ist die Linie bei 530.9 eV nur noch als sehr schwache Schulter zu sehen.

Nach der Extraktion mit Salzsäure bzw. der kombinierten Extraktion tritt nur ein Peak auf, und zwar bei einer Bindungsenergie von ca. 531.6 eV.

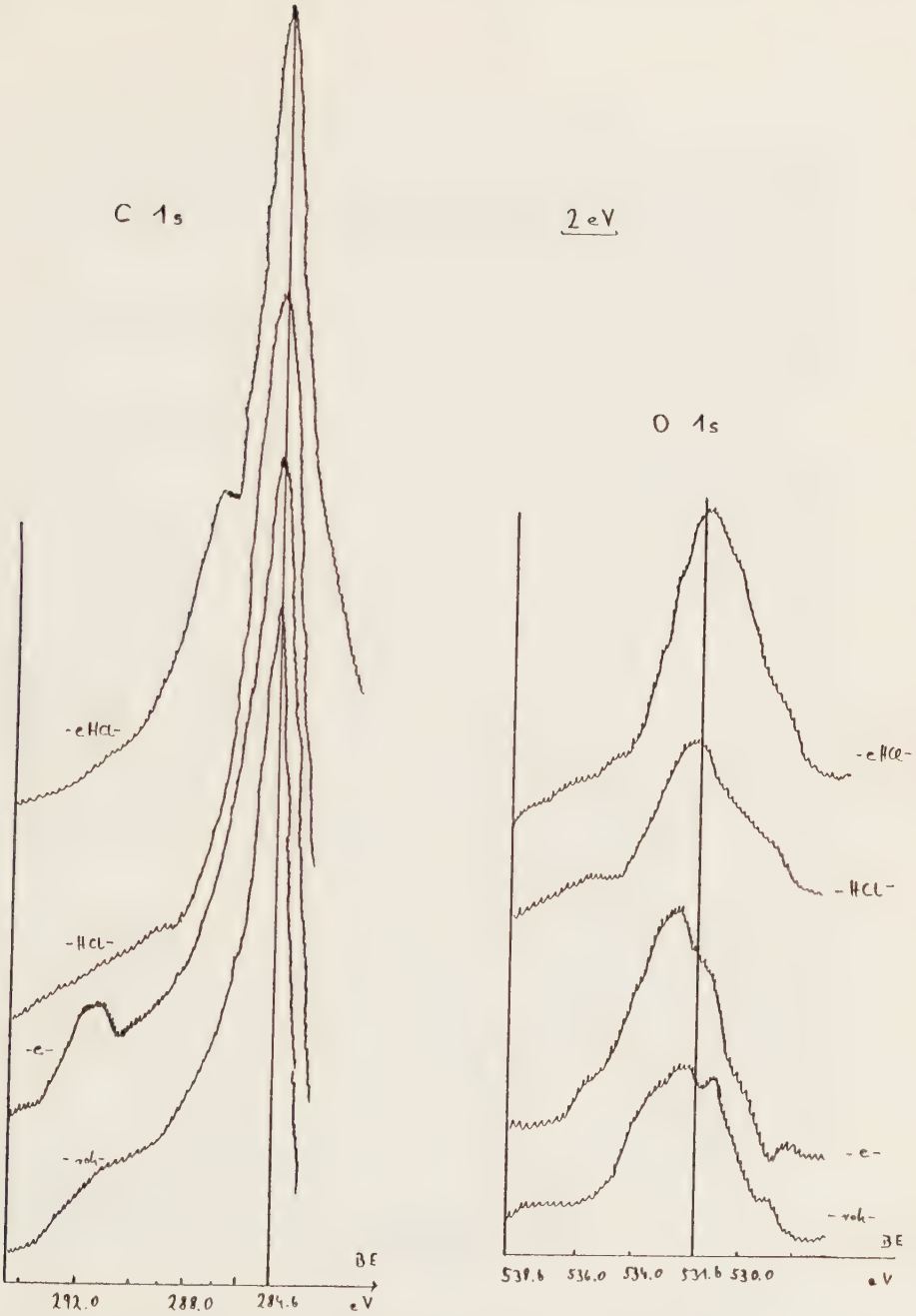


Abb. 18 Einfluß der Probenreinigung bei Anthralur Sta, bei 300 °C entgast.

II. 3.3.9. Probendotierung

Eine Möglichkeit für den Kohlenstoff in die Oxidationsreaktion einzugreifen ist in der Übertragung von Elektronen auf adsorbierte Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Hyperoxidionen (O_2^-) gegeben.
Daß dieser Elektronenübergang wahrscheinlich ist, konnte von G. Bewer (65) sowie durch eigene Messung gezeigt werden. Die in Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgende Oxidation von Ethanol an Aktivkohlen lieferte die gleiche Produktverteilung wie die unter Bestrahlung mit UV-Licht an TiO_2 ablaufende Oxidationsreaktion, wie durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen wurde. Nach R. Müller (91) ist bei der unter Belichtung verlaufenden Reaktion das oxidierende Agens das Hyperoxidion. Es liegt also nahe anzunehmen, daß dieses Radikalion auch bei Oxidationsreaktionen an Kohlenstoff eine Rolle spielt.

Die Abgabe von Elektronen sollte dem Kohlenstoff umso leichter möglich sein, je höher sein Fermi-Niveau liegt. Es wurde deshalb versucht, durch Dotierung zusätzliche Elektronen in das Leitfähigkeitsband des Kohlenstoffs (= π^*-Band) einzubringen.

Eine gut untersuchte Reaktion ist die Darstellung von Alkalimetalleinlagerungsverbindungen (92,93), vor allem die Darstellung von Graphitkalium.
Durch Messung physikalischer Eigenschaften (z.B. der Leitfähigkeit und des Hall-Effekts) (94) wurde der Nachweis erbracht, daß zumindest ein Teil des eingelagerten Kaliums sein Valenzelektron an das Leitfähigkeitsband des Graphits unter Bildung von K^+-Ionen abgibt.
Die eingelagerte Kaliummenge läßt sich durch Temperaturbehandlung beeinflussen. Über 500 ^oC wird nahezu alles Kalium wieder entfernt, ein kleiner Teil bleibt aber auch bei so hohen Temperaturen zurück (93). Man darf annehmen, daß auch von den im Graphit verbliebenen Kaliumatomen die meisten ihr Valenzelektron an den Graphit abgegeben haben, das Fermi-Niveau sollte also etwas angehoben sein.
Zur Anwendung kamen verschiedene graphitierte Ruße sowie Ruße, die nur bei tieferen Temperaturen getempert worden waren. Zur

Bildung der Einlagerungsverbindung wurden sie im Hochvakuum mit Kaliumdampf behandelt. Infolge der dabei auftretenden Farbänderung nach rotbraun, die charakteristisch für die 1. Stufe mit der Zusammensetzung C_8K ist, wurde ohne weitere Analyse angenommen, daß Kalium eingelagert worden war. Nach thermischer Auslagerung bei 500 °C wurden die Ruße über Nacht mit 0.1 n Salzsäure geschüttelt, um evtl. gebildetes KOH zu neutralisieren, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 300 °C im Hochvakuum entgast.

Folgende Kohlenstoffe wurden auf diese Weise dotiert:
Corax 3, bei 2900° graphitiert Corax 3, mit Xylol/Ether extrahiert und bei 600 ° getempert; dto. bei 1100 ° getempert; Thermax, bei 2700 ° graphitiert; Graphon.

Eine Erhöhung der katalytischen Aktivität trat nur bei dem graphitierten Corax auf, weshalb die Weiterverarbeitung auf dieses Präparat beschränkt blieb.

Zur Bestimmung des restlichen Kaliumgehaltes mußte zunächst ein Aufschluß durchgeführt werden. Die Behandlung mit konz. Schwefelsäure p.a. und einem Selen-Reaktionsgemisch bei 300 °C führte auch nach einer Woche nicht zum gewünschten Ergebnis. Deshalb wurde die Schwefelsäure abgeraucht und der Kohlenstoff bei 600 °C an Luft verascht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung nach Verdünnen der Kaliumgehalt spektralanalytisch bestimmt [x].

Der Kaliumgehalt der Probe betrug 2.56 Gew.%, was einer Zusammensetzung von $C_{124}K$ entspricht. Die katalytische Aktivität ergab sich zu 6.4 nMol/g s (zum Vergleich: der Wert vor dem Dotieren mit Kalium betrug 2.2 nMol/g s). Wurde die Probe nach dem ersten Einsatz wie üblich gewaschen, getrocknet und entgast fand sich beim zweiten Einsatz die gleiche katalytische Leistung.

R. Schlögl stellte im Rahmen seiner Diplomarbeit (95) weitere Einlagerungsverbindungen dar. Auch mit einigen dieser Proben wurden Katalyseexperimente durchgeführt.

---

[x] Für die Durchführung der Bestimmungen danke ich Herrn Zippel vom hiesigen Institut recht herzlich.

Eine Verbindung, eine Mischung von Fe^{O} und $FeCl_2$ in Graphit ("S 40" der Fa. Kropfmühl) wurde durch Einlagerung von $FeCl_3$, gelöst in $SOCl_2$, und anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei 300 ^{O}C erhalten. Diese Probe erwies sich als außerordentlich aktiv, verlor ihre Aktivität aber mit zunehmender Zahl der Reaktionszyklen. Reduzierte man statt mit Wasserstoff mit Ammoniak bei 500 ^{O}C, so wurde dabei etwas Stickstoff aufgenommen, wie XPS-Untersuchungen zeigten (95). Auch diese Probe war sehr aktiv.

Ein zusätzliches Problem bei der Bestimmung der katalytischen Aktivität dieser Proben ergab sich dadurch, daß sie vorzugsweise, zumindest nach dem ersten Einsatz, auf der Lösung schwammen und so ihre volle Aktivität vermutlich nicht entfalten konnten. Aus diesem Grund trat auch eine z.T. recht lange Induktionsperiode auf, bevor es zu einer langsamen Oxidation kam. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigerte sich dann zunächst und nahm erst gegen Ende der Reaktion wieder ab. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich somit vom Kurvenverlauf bei allen anderen untersuchten Kohlenstoffen, bei denen die maximale Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar nach der meist sehr kurzen Induktionsperiode erreicht wurde. (Vgl. Abbildungen im Anhang).

Eine im Anschluß an die Oxidationsreaktionen durchgeführte Elementaranalyse ergab innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderung der Probenzusammensetzung, so daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf einen reduzierten Eisengehalt zurückgeführt werden kann.

Dagegen hatte sich die Morphologie der Verbindung geändert. Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen zeigten, daß die bei der Einlagerung stark aufgequollenen Schichten nach der Katalyse an den Schichträndern zusammengeklappt waren, wodurch möglicherweise der Zutritt von H_2SO_3 und O_2 zu den aktiven Stellen stark gestört wird. Wurde eine solche Probe nach mehrmaligem Einsatz bei 300 ^{O}C im Hochvakuum entgast, erhöhte sich ihre Aktivität wieder merklich. Anhand von REM Aufnahmen wurde ersichtlich, daß sich parallel zum Anstieg der Aktivität auch die Morphologie wieder geändert hatte, und zwar öffnete sich ein Teil der nach der Katalyse zusammengeklappten Schichträndern beim Entgasen.

Ein mit $MoCl_5$ und anschließend mit Wasserstoff behandelter Graphit ("AF", Fa. Kropfmühl) enthielt reduziertes Molybdän, vermutlich eine Mo-carbid-verbindung. Er besaß nur eine außerordentlich kleine katalytische Aktivität im Vergleich zu den Proben, die reduziertes Eisen enthielten, ein Effekt, der von R. Schlögl auf das Vorliegen unterschiedlicher Bindungsverhältnisse bei diesen beiden Proben zurückgeführt wird (95).

Tab. 14 Katalytische Aktivität verschiedenartig dotierten Graphits bei der Oxidation schwefliger Säure (c = 1.65 mMol/l, T = 20.0 °C; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar).

Probe	Vorbehandlung	Zahl der Einsätze	kat. Aktivität (µMol/g s)
Co3-graph.	---	1	0.0022
	+ K+ ΔT (500 °)	1	0.0064
		2	0.0065
S 40	---	1	--
S 40	+ $FeCl_3$ + H_2 (300 °)	1	2.96
	"	2 x	0.93
	"	3 x	0.36
	"	4 x	0.097
	" , nach dem 3. Einsatz HV 300	4 x	0.45
	"	5 x	0.17
	" , nach dem 5. Einsatz HV 300	6 x	0.26
S 40	+ $FeCl_3$ + NH_3 (500 °)	1 x	0.49
AF	---	1	--
AF	+ $MoCl_5$ + H_2 (300 °C)	1	0.0098

x die so gekennzeichneten Proben gehen nur langsam in die wässr. Phase, der größte Teil schwimmt auf der Oberfläche der SO_2 - Lsg.

II. 3.4. Zusammenfassung

Als gute Katalysatoren bei der Oxidation schwefliger Säure erwiesen sich Aktivkohlen, hier vor allem "Anthralur Sta". Weniger gut eigneten sich Ruße, einige untersuchte Zuckerkohlepräparate waren völlig inaktiv.
Bei wiederholtem Einsatz nach vorherigem gründlichem Auswaschen und Entgasen (T = 300 ^{o}C, P < 10^{-2} Pa) war ein leichter Aktivitätsverlust feststellbar, der auf Adsorption von SO_4^{2-}-Ionen zurückgeführt wird. Daneben könnte auch die mit XPS beobachtete Änderung des N 1s-Peaks für die geringere Aktivität verantwortlich sein.
Reinigung der Oberfläche von Anthralur durch Rückflußkochen mit konz. Salzsäure bringt eine Aktivitätserhöhung mit sich, dagegen führt die Extraktion mit Xylol/Ether bzw. die kombinierte Extraktion mit Xylol/Ether und daran anschließend mit Salzsäure zu einem Verlust an Aktivität.
Bei der Temperaturbehandlung im Hochvakuum oder unter Inertgas durchläuft die Aktivität ein Maximum, das bei Aktivkohlen bei einer Vorbehandlungstemperatur von 700 - 800 ^{o}C liegt, bei dem Ruß Corax 3 bei 1100 ^{o}C. Inaktive Kohlenstoffe lassen sich durch thermische Vorbehandlung nicht aktivieren.

Blockieren der vorhandenen Oberflächengruppen durch Schütteln mit verd. Säuren bzw. Laugen führt zu verminderter Wirksamkeit. Auch nach gründlichem Auswaschen mit Wasser bleibt ein Teil der Oberflächengruppen blockiert, wie durch Adsorptionsmessungen gezeigt wurde.
Andere Vorbehandlungsarten, wie die Oxidation mit 30 %igem Wasserstoffperoxid, oder Schütteln mit 5 %iger Na_2S - Lösung verringern die Katalysatorwirkung ebenfalls.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die wirksamen Zentren durch Adsorption von Fremdstoffen an der Oberfläche blockiert werden. Dafür spricht auch die Reaktionsverlangsamung in Gegenwart verschiedener organischer Stoffe, z.B. Benzol, Phenol, Zucker etc.

Eine Korrelation der katalytischen Aktivität zur Zahl der basischen oder saueren Gruppen ist nicht möglich, d.h. sie sind, wenn überhaupt, sicher nicht allein für deren Vorhandensein ver-

antwortlich.
Eine Aktivitätssteigerung tritt häufig nach Umsetzung mit verschiedenen, stickstoffhaltigen Verbindungen auf, wobei dem Bindungszustand des Stickstoffs große Bedeutung zukommt. Behandlung mit gasförmigem Wasserstoff bei 700 ^{o}C hatte kaum Einfluß auf die Eigenschaften des Katalysators.

Die Erniedrigung des pH-Wertes der schwefligen Säure durch Säurezugabe veränderte die Reaktionsgeschwindigkeit kaum, gleiches gilt für die Zugabe geringer Mengen zusätzlicher Elektrolyte. Eine Ausnahme bildet das NO_3^- -Ion. Sowohl Salpetersäure wie auch KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ senkten die Reaktionsgeschwindigkeit auch in geringen Konzentrationen deutlich ab.

XPS-Untersuchungen ergaben, daß jeweils durch Zugabe von Nitrationen, und nur dann, der Bindungszustand des Stickstoffes auf der Probenoberfläche verändert wird. Genauere Aussagen über die Art der Veränderung lassen die bisher vorliegenden Meßdaten nicht zu.
Dotieren eines graphitierten Rußes mit Kalium lieferte auch nach thermischer Auslagerung des Kaliums bei 500 ^{o}C noch eine Verbindung mit einem kleinen Restkaliumgehalt (etwa $C_{124}K$). Das eingelagerte Kalium führt zu einer Anhebung des Fermi-Niveaus des Rußes. In diesem Zustand sollte ein Elektronenübergang auf ein adsorbiertes Teilchen als Teilschritt einer Redoxreaktion leichter möglich sein. Tatsächlich zeigte die dotierte Probe eine höhere Aktivität.

Gute Katalysatoren bildeten sich auch bei der Einlagerung von $FeCl_3$ in Graphit und anschließende Reduktion, wobei das Fermi-Niveau ebenfalls angehoben wird.
Für einen Elektronenübergang als wichtigen Teilschritt spricht weiter die Aktivität von Metallchelatkomplexen, die auch gute Katalysatoren bei der elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff darstellen, für die ebenfalls dieser Primärschritt ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$) diskutiert wird.
Durch Adsorption von Fremdstoffen wird der Zutritt der Reaktionspartner an die Oberfläche und damit zugleich der Elektronenübergang erschwert.
Bei der Temperaturbehandlung könnte man Veränderungen der Struktur und der Reinheit der Oberfläche vermuten und so den Einfluß auf die Aktivität erklären (vgl. II. 2.6.).

II. 4. Oxidation von Oxalsäure

II. 4.1. Experimentelle Grundlagen

Die Oxidation von Oxalsäure mit Sauerstoff erfolgt gemäß

$$HOOC\text{-}COOH + 0.5\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + H_2O.$$

In Abwesenheit eines Katalysators ist die Geschwindigkeit der Reaktion unmeßbar langsam, wie in einem Blindversuch gezeigt werden konnte. Unter dem katalytischen Einfluß von Kohlenstoff verläuft die Oxidation dagegen mit meßbarer Geschwindigkeit.

Zunächst wurde eine möglichst einfache Anordnung gesucht, die es erlaubt, die Reaktion kontinuierlich zu verfolgen. Gute Ergebnisse ließen sich erzielen, wenn das gebildete CO_2 mit einem Trägergasstrom in eine $Ba(OH)_2$-Lösung eingeleitet und die Abnahme der Leitfähigkeit dieser Lösung gemessen wurde, die aus der Bildung von schwerlöslichem $BaCO_3$ resultiert.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

Wegen des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes von $BaCO_3$ (L_{BaCO_3} = 8.1×10^{-9} Mol/l bei 25 °C) kann man davon ausgehen, daß das $BaCO_3$ vollständig ausfällt und praktisch nicht zur Leitfähigkeit beiträgt.

Unter der Voraussetzung, daß das entstehende CO_2 gänzlich ausgetrieben wird, daß die Absorption in der $Ba(OH)_2$-Lösung quantitativ erfolgt und daß die Strömungsgeschwindigkeit des Transportgasstromes groß genug ist, um nicht zum geschwindigkeitsbestimmendem Faktor zu werden, hat man in der Abnahme der Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ($\Delta c_{Oxalsre.} = 0.5\ \Delta c_{Ba(OH)_2}$).

Die erste Voraussetzung dürfte erfüllt sein; auch starkes Ansäuern nach Beendigung der Reaktion führt zu keiner weiteren CO_2-Entwicklung. Quantitative Absorption von CO_2 in der $Ba(OH)_2$-Lösung ließ sich erreichen, wenn der Gasstrom in Form kleiner Bläschen eingeleitet wurde. Zu diesem Zweck wurde das Absorptionsgefäß mit einer grobporigen Glasfritte versehen. Wurde nun zu dem ersten Absorptionsgefäß ein zweites in Reihe geschaltet und die Leitfähigkeit in diesem Gefäß gemessen, so trat während der gesamten Meßdauer unter normalen Versuchsbedingungen keine Abnahme der Leit-

fähigkeit auf, d.h. das gesamte CO_2 wurde im ersten Gefäß absorbiert.

Daß die gewählte Strömungsgeschwindigkeit genügend groß war, wurde durch einen einfachen Versuch gezeigt. Es wurde soviel Na_2CO_3 im Reaktionsgefäß durch Zutropfen von verdünnter HCl zersetzt, daß eine etwa gleich große Menge CO_2 wie bei der anschliessend durchgeführten Oxidationsreaktion entstand. Die Abnahme der Leitfähigkeit in der $Ba(OH)_2$-Lösung erfolgte etwa 1 Minute nach Säurezugabe. Diese Zeitspanne entspricht der Transportzeit des CO_2. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve war anfangs nahezu senkrecht abfallend, nachdem der größte Teil des CO_2 absorbiert war flachte sie ab und mündete schließlich in einen waagrechten Verlauf ohne weitere Abnahme (siehe Anhang Abb. 15). Die Strömungsgeschwindigkeit ist also genügend groß, um die Unterscheidung verschieden schnell verlaufender Oxidationsreaktionen zu ermöglichen.

Damit blieb nur noch der Zusammenhang zwischen der Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung und ihrer Leitfähigkeit zu klären. Eine grobe Abschätzung der bei der Reaktion gebildeten Menge CO_2 und der damit verbundenen Leitfähigkeitsabnahme ergab, daß ein günstiger Meßbereich gewählt werden konnte, wenn die Anfangskonzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung 9 - 10 mMol/l betrug. Die größten im Verlauf der Messungen auftretenden CO_2-Mengen führten zu einer Konzentrationsabnahme um etwa 6 mMol/l. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c bei einer Konzentration von 10 mMol/l beträgt $\frac{1}{2}\Lambda_{Ba(OH)_2, c_a} = 2.27 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}val^{-1}$ (99) und nimmt mit abnehmender Konzentration leicht zu. In dem betrachteten Konzentrationsbereich ändert sich die Äquivalentleitfähigkeit um maximal rund 3 % auf $\frac{1}{2}\Lambda_{Ba(OH)_2, c_e} = 2.34 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}val^{-1}$.

Zur genauen Berechnung der insgesamt auftretenden Änderung der $Ba(OH)_2$-Konzentration $\Delta c_{Ba(OH)_2}$ muß diesem Umstand Rechnung getragen werden.

Man erhält $\Delta c_{Ba(OH)_2}$ aus:

$$\Delta c_{Ba(OH)_2} = (c_a - c_e) = \frac{\varkappa_a}{\frac{1}{2}\Lambda_{Ba(OH)_2,\ c_a}} - \frac{\varkappa_e}{\frac{1}{2}\Lambda_{Ba(OH)_2, c_e}} \quad (I)$$

mit a = Anfangszustand
e = Endzustand nach erfolgter Reaktion.
$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit

Die vorstehend erwähnte größte vorkommende Änderung der $Ba(OH)_2$-Konzentration von 6 mMol/l tritt nur bei Messungen mit vergrößerter Anfangskonzentration der Oxalsäure auf. Im Normalfall, bei einer Oxalsäurekonzentration von c_{Oxal} = 2.05 mMol/l ist $\Delta c_{Ba(OH)_2}$ nur etwa 2.5 - 3.5 mMol/l. Entsprechend kleiner ist auch die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der Konzentrationsänderung der $Ba(OH)_2$-Lösung ein Mittelwert der Äquivalentleitfähigkeit $\frac{1}{2}\bar{\Lambda}$ verwendet. Dieser wurde ermittelt, indem man nach Gleichung I die genaue Konzentrationsänderung bestimmte und den erhaltenen Wert in Gleichung II einsetzte.

$$\frac{1}{2}\bar{\Lambda} = \frac{(\varkappa_a - \varkappa_e)}{\Delta c} \qquad (II)$$

Beste Übereinstimmung ergab sich für

$$\frac{1}{2}\bar{\Lambda} = 2.20 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}\ val^{-1}.$$

Dieser Wert wurde allen weiteren Berechnungen der Änderung der $Ba(OH)_2$-Konzentration zugrunde gelegt. Der aus dieser Vereinfachung resultierende Fehler betrug normalerweise weniger als ein Prozent.
Wurde die Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung durch Titration mit verdünnter Salzsäure bestimmt und die Äquivalentleitfähigkeit $\frac{1}{2}\Lambda^x$ daraus berechnet, so ergab sich $\frac{1}{2}\Lambda^x = 2.50 \times 10^{-2}\ m^2\Omega^{-1}val^-$ als bester Mittelwert.
Die Diskrepanz geht sehr wahrscheinlich auf Titrierfehler zurück, wenn während des Abpipettierens oder bei der Titration selbst durch Absorption von CO_2 die Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung kleiner wird.
Für die eigentlich interessierende Änderung der Oxalsäurekonzentration folgt nun:

$$\Delta c_{Oxal} = \frac{1}{2}\ \Delta c_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2}\ \frac{(\varkappa_a - \varkappa_e)}{\bar{\Lambda}} = \frac{\Delta \varkappa}{\bar{\Lambda}} \quad ;$$

$$\Delta c_{Oxal} = \frac{\Delta \varkappa \times 100}{2 \times 2.2} \qquad \left[val/m^3\right] = \left[mval/l\right]$$

$$\Delta c_{Oxal} = 11.36 \times \Delta \varkappa \left[mMol/l\right]$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich damit aus der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der $Ba(OH)_2$-Lösung berechnen.

II. 4.2. Versuchsbeschreibung

100 ml Oxalsäurelösung deren Anfangskonzentration durch Titration mit 0.1 n $KMnO_4$-Lösung zu 2.05×10^{-3} Mol/l bestimmt worden war, wurden in einem 100 ml Dreihalskolben auf 20.0 °C thermostatisiert. Durch die Lösung wurde ein Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 2 l/h geleitet. Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte mit einem zuvor unter Versuchsbedingungen geeichtem Durchflußmesser (Fa. Brooks Instrument Division, Holland). 15 bis 20 Minuten nach Beginn der Sauerstoffeinleitung wurde der Katalysator zugegeben. Die Einwaage entsprach im Regelfall einer Oberfläche von 100 m^2.

Der Sauerstoffstrom passierte im Anschluß an das Reaktionsgefäß ein Absorptionsgefäß, in dem sich 100 ml einer auf 25.0 °C gehaltenen $Ba(OH)_2$-Lösung ($c_{Ba(OH)_2} = (9.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ Mol/l) befanden. Um quantitative Absorption von CO_2 zu erhalten war das Absorptionsgefäß mit einer grobporigen Glasfritte versehen, so daß der Gasstrom in Form kleiner Bläschen durch die Lösung perlte.
Die spezifische Leitfähigkeit der $Ba(OH)_2$-Lösung wurde mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle der Fa. WTW - Weilheim und einem Konduktometer, Typ CDM 3 (Radiometer, Kopenhagen) gemessen, die Registrierung der Meßkurven erfolgte mit einem Potentiometerschreiber (Servogor S, Metrawatt GmbH, Nürnberg). Abbildung 19 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau.

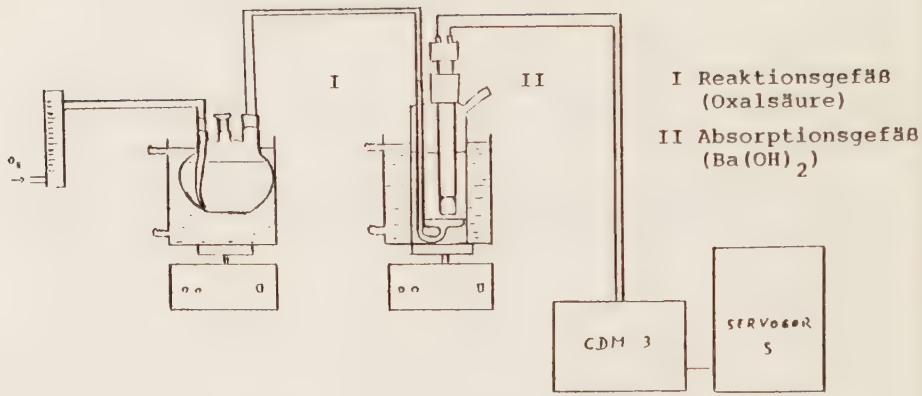


Abb. 19 Versuchsaufbau bei der katalytischen Oxidation von Oxalsäure.

Eine Bemerkung zum allgemeinen Kurvenverlauf ist noch nötig. Vom Zeitpunkt der Probenzugabe bis zum Beginn der Leitfähigkeitsabnahme der $Ba(OH)_2$-Lösung vergingen je nach katalytischer Wirksamkeit ca. 3 bis 15 Minuten. Für die Transportzeit des CO_2 wurde etwa 1 Minute ermittelt. Die restliche Zeit wird vermutlich zur Adsorption der Reaktionspartner und die anschließende Oxidation benötigt.
Die Geschwindigkeit der CO_2-Austreibung ist ziemlich groß. Wurde die Reaktion durch Zugabe eines Inhibitors unterbrochen, so stoppte die Leitfähigkeitsabnahme nach wenigen Minuten.

Die Reaktionszeit wurde, um für alle Proben gleiche Bedingungen zu haben, auf 4 Stunden beschränkt. Innerhalb dieser Zeit war die Abnahme der Leitfähigkeit bei den meisten Proben entweder zum Stillstand gekommen oder nur noch sehr gering, d.h. es fand keine weitere oder nur noch eine außerordentlich langsame Reaktion statt. Unmittelbar nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Kohlenstoff abfiltriert. Somit war die Möglichkeit gegeben, durch Titration der Oxalsäure deren Restkonzentration zu bestimmen und damit den Anteil an Oxalsäure, der an der Probe ad-

sorbiert worden war.
Für die Reproduzierbarkeit der Messungen gilt das Gleiche wie bei der Katalyse der SO_2-Oxidation. Im allgemeinen war sie zufriedenstellend, doch traten auch hier vereinzelt Werte auf, die um bis zu 50 % voneinander differierten. Die vorliegenden Tabellenwerte geben jeweils die am besten reproduzierbaren Meßwerte an, die Ausreißergebnisse wurden nicht berücksichtigt.

II. 4.3. Meßergebnisse

II. 4.3.1. Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe.

Wie früher gezeigt wurde (82) katalysiert der Furnace black Corax 3 die Oxidation von Oxalsäure nicht. Auch andere Ruße erwiesen sich als nicht aktiv. Es wurden deshalb in dieser Arbeit verschiedene Aktivkohlen auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Dabei handelte es sich um "Anthralur Sta", "Eponit BEN" und "Norit BRX".

Tab. 15 Katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxidation von Oxalsäure (c = 2.05 mMol/l) mit O_2 ($P_{O_2} \simeq$ 1 bar, 2 l/h); Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff.

Kohlenstoff	Vorbehandlung	kat. Aktivität nMol/m^2s	µMol/gs
Corax	-roh-300	0	0
	-graph. 2900	0	0
Acetogenruß	-roh-300	0	0
Anthralur Sta	-roh-300	0.099	0.056
	-e-300	0.087	0.037
	-HCl-300	0.070	0.047
Eponit BEN	-HCl-300	0.009	0.007
Norit BRX	-e-300	0.015	0.026

Am aktivsten war, wie auch schon bei der Oxidation schwefliger Säure, "Anthralur Sta". Aus diesem Grund wurden die weiteren Untersuchungen mit dieser Aktivkohle durchgeführt.

II. 4.3.2. Einfluß der Oxalsäurekonzentration und des pH-Wertes.

Rideal und Wright (49) zeigten mit Zuckerkohle bzw. mit Blutkohle als Katalysatoren, daß die Geschwindigkeit der katalysierten Oxalsäureoxidation sehr stark von ihrer Konzentration abhängt. Sie erhielten ein Maximum bei einer Konzentration entsprechend einem pH-Wert von 2.4. Sowohl bei größerer als auch bei kleinerer Konzentration nahm die Reaktionsgeschwindigkeit ab.
Zur Überprüfung der Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration der Oxalsäure wurde die Reaktion bei vier verschiedenen Konzentrationen zwischen 1 und 4 mMol/l durchgeführt.
Die zugehörigen pH-Werte wurden mit einem Glas-Kalomel Elektrodenpaar (geeicht mit einer Pufferlösung von pH 3.0) und einem pH-Meter (Typ pHM 26, Radiometer Kopenhagen) ermittelt. Als Katalysatoren kamen die Anthralurpräparate A-e-800 und A-HCl-700 zum Einsatz. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 16 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration ($P_{O_2} \simeq$ 1 bar, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff)

Katalysator	$c_{Oxal.}$ (mMol/l)	pH	kat. Aktivität nMol/m^2s	µMol/g s
A-e-800	1.03	2.9	0.089	0.049
	2.05	2.6	0.182	0.100
	3.08	2.4	0.161	0.089
	4.10	2.3	0.149	0.082
A-HCl-700	1.03	2.9	0.117	0.085
	2.05	2.6	0.292	0.211
	3.08	2.4	0.248	0.180
	4.10	2.3	0.215	0.156

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich für die Anfangskonzentration $c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l, entsprechend einem pH von 2.6.
Garten und Weiss (100) schlugen einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem das Oxalat-Dianion primär an einem positiv geladenem Zentrum der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert wird. Die Bildung dieser beiden Spezies wird durch die Änderung des pH-Wertes gegensätzlich beeinflußt. Damit ließ sich das gefundene Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit erklären.

Im Fall der Richtigkeit dieser Annahme sollte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Oxalsäurekonzentration, sondern auch von der Protonenkonzentration entscheidend abhängen.

Mit verdünnter Schwefelsäure wurde der pH der Lösungen mit geringerer Oxalsäurekonzentration soweit abgesenkt, daß zuletzt alle Lösungen den pH 2.3 besaßen, also den Wert, den die Oxalsäurelösung mit größter Anfangskonzentration ohne Säurezusatz aufwies.
Schwefelsäure wurde gewählt, weil diese Säure bei der Oxidation von SO_2 kaum Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt hatte.
Jetzt wurden folgende Geschwindigkeiten erhalten.

Tab. 17 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, aber gleichem pH-Wert durch Zugabe von Schwefelsäure. ($P_{O_2} \simeq 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff)

Katalysator	$c_{Oxal.}$ (mMol/l)	H_2SO_4 [x]	pH	kat. Aktivität nMol/m^2s	µMol/ g s
A-e-800	1.03	+++	2.3	0.136	0.075
	2.05	++	2.3	0.143	0.078
	3.08	+	2.3	0.150	0.083
	4.10	-	2.3	0.149	0.082
A-HCl-700	1.03	+++	2.3	0.203	0.148
	2.05	++	2.3	0.208	0.151
	3.08	+	2.3	0.216	0.157
	4.10	-	2.3	0.215	0.156

[x] Die Zahl der + in Spalte 3 bezieht sich auf die zugegebene Menge H_2SO_4

Das bei verschiedenen pH-Werten gefundene deutliche Maximum tritt jetzt nicht mehr auf, darüberhinaus sind die Unterschiede bei den Reaktionsgeschwindigkeiten viel kleiner. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwar leicht ab, was aber vermutlich auf die Konkurrenzadsorption von Sulfationen an der Katalysatoroberfläche zurückgeht. Im wesentlichen stellt sich bei allen Konzentrationen etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ein, die auch bei der Oxidation der reinen Oxalsäurelösung mit der größten Anfangskonzentration gefunden wurde. Dabei ergab sich für die Oxalsäurelösung mit der geringsten Anfangskonzentration sogar eine Steigerung der Oxidationsgeschwindigkeit, während sie bei den anderen beiden Konzentrationen merklich abnahm.

Der erwartete große Einfluß der Protonenkonzentration läßt sich also tatsächlich nachweisen.

Aus den Ergebnissen von Tabelle 17 könnte man nun sogar ableiten, daß die Protonenkonzentration den überwiegenden Einfluß besitzt.

Deshalb wurde in einem zusätzlichem Experiment mit A-HCl-700 versucht, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die sich für $c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l (pH 2,6) ergab, durch Absenken des pH-Wertes der Oxalsäure mit $c_{Oxal.}$ = 1.03 mMol/l von pH 2.9 auf pH 2.6 zu erzielen. Durch die Änderung des pH erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwar leicht (von 0.117 nMol/m^2s bei $c_{Oxal.}$ = 1.03 mMol/l und pH 2.9 auf 0.159 nMol/m^2s bei $c_{Oxal.}$ = 1.03 mMol/l und pH 2.6), ohne allerdings das Maximum bei $c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l (0.292 nMol/m^2s) zu erreichen. Noch stärkeres Ansäuern dieser Lösung auf pH 2.3 steigerte die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter (vgl. Tab. 17).

Bei einer kleinen Oxalsäurekonzentration erhöhte sich also die Umsatzgeschwindigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure und damit verbundener Erhöhung der Protonenkonzentration. Wird die Oxalsäurekonzentration gesteigert, kommt man zu einem Höchstwert für die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine weitere Erhöhung der Protonenkonzentration hat jetzt eine Verlangsamung der Reaktion zur Folge.
Der Einfluß der pH-Erniedrigung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Anfangskonzentration der Oxalsäure von 2.05 mMol/l, also der Konzentration mit dem Geschwindigkeitsmaximum, ist in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tab. 18 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Änderung des pH-Wertes erfolgte durch Zugabe von NaOH bzw. H_2SO_4. ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l, $P_{O_2} \simeq 1$ bar, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff).

Katalysator	pH	kat. Aktivität	
		nMol/m^2s	µMol/ g s
A-HCl-700	3.2	0.236	0.171
	2.9	0.253	0.183
	2.6	0.292	0.211
	2.3	0.208	0.151
	1.8	0.144	0.104
	1.2	0.102	0.074
	< 1	0.055	0.040
A-HCl-800	2.6	0.409	0.297
	1.8	0.163	0.118
	1.2	0.125	0.091
	< 1	0.066	0.048

Diskutiert man diese Ergebnisse auf der Grundlage des Mechanismus von Garten und Weiss (100), so müßte man bei kleinen Oxalsäurekonzentrationen annehmen, daß eine Erniedrigung des pH vor allem die Bildung von positiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche begünstigt und so zu einer schnelleren Reaktion führt, während bei größeren Oxalsäurekonzentrationen der negative Einfluß auf die Dissoziation der Oxalsäure überwiegt. Die kleinere Oxalationenkonzentration hat eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Wurde der pH durch Zugabe von NaOH auf über pH 5 angehoben, so fand keine Oxidation mehr statt. Erst nach Zugabe von H_2SO_4 setzte die Reaktion ein. Erfolgte die Zugabe von NaOH nur bis pH 4 - 4.5, so setzte die Reaktion zwar ein, kam aber anscheinend nach kurzer Zeit zum Stillstand. Zugabe von Schwefelsäure bewirkte sofortige Weiterreaktion.

Eine sorfgältige Analyse der gefundenen Kurven führt zu einer anderen Erklärung. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, setzt

die Abnahme der Leitfähigkeit der $Ba(OH)_2$-Lösung erst einige Minuten nach Katalysatorzugabe ein. Nur ein kleiner Teil dieser Zeit wird für den Transport des gebildeten CO_2 benötigt, der Rest geht auf die Bildung selbst zurück. Bei Zugabe von Kohlenstoff zu einer Oxalsäurelösung mit pH-Werten über 5 kommt es zu keiner Abnahme der Leitfähigkeit. Nach Zugabe von H_2SO_4 dauert es etwa 5 bis 7 Minuten, ehe $BaCO_3$ ausfällt, d.h. es kann vor Zugabe der Säure kein CO_2 entstanden sein. Im pH Bereich von 4 - 4.5 begann die Reaktion ganz normal, nur mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit. Nach etwa 15 Minuten stoppte die Abnahme der Leitfähigkeit, der pH lag dann bei ca. pH 5.5. Erniedrigte man den pH durch Säurezusatz auf ca. 3.5, so vergingen bis zur erneuten Abnahme der Leitfähigkeit nur rund 1 - 1.5 Minuten, also die Zeit, die gerade für den Transport von CO_2 vom Reaktionsgefäß in das Absorptionsgefäß erforderlich ist. Das kann eigentlich nur bedeuten, daß die Reaktion nicht völlig zum Stillstand gekommen ist, sondern daß das gebildete CO_2 als HCO_3^- in Lösung blieb.

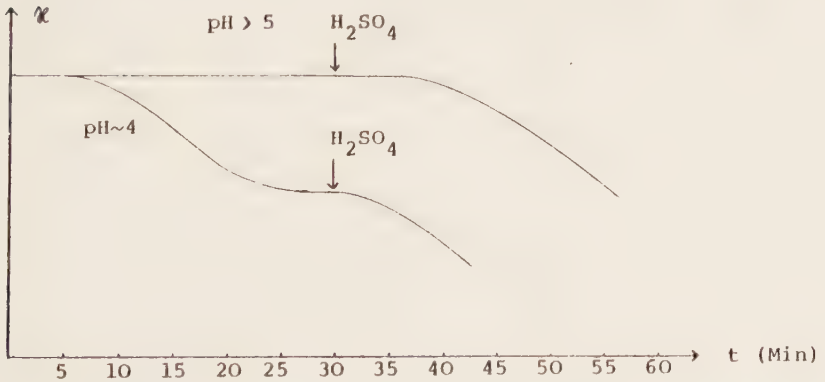


Abb. 20 Verlauf der Leitfähigkeitskurve einer $Ba(OH)_2$-Lösung bei der Oxidation von Oxalsäure ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l), wenn der pH der Lösung während der Reaktion geändert wird.

Zusammenfassend ergibt sich:
FÜr die Oxidationsgeschwindigkeit der Oxalsäure ist ihre Konzentration und die Gesamtprotonenkonzentration gleichermaßen wichtig. Bei Regulierung des pH durch Säure- bzw. Basenzusatz gilt, daß die Reaktion im stark Sauren deutlich gehemmt ist, bei pH-Werten größer als 5 nicht mehr stattfindet. Die größte Reaktionsgeschwindigkeit mit der Aktivkohle "Anthralur Sta" als Katalysator ließ sich erzielen, wenn reine Oxalsäure einer Konzentration von ca. 2 mMol/l und einem pH von 2.6 oxidiert wurde.

II. 4.3.3. Einfluß der Reinigung und der thermischen Vorbehandlung von Anthralur auf die katalytische Aktivität.

Tabelle 19 gibt einen Überblick über die Ergebnisse, die bei der Oxidation von wässriger Oxalsäurelösung unter Verwendung verschiedener Anthralurpräparate als Katalysatoren erzielt wurden. Als Anfangskonzentration der Oxalsäure wurde $c_{Oxal.} = 2.05$ mMol/l gewählt, da sich gezeigt hatte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Konzentration ihr Maximum besaß.

Tab. 19 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation unter Verwendung verschieden vorbehandelter Anthralurpräparate. ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff)

Vorbehandlung	kat. Aktivität	
	nMol/m^2s	µMol/g s
A-roh-300	0.099	0.056
-600	0.239	0.144
-700	0.330	0.206
-800	0.443	0.241
-1000	0.032	0.017
A-e-300	0.087	0.037
-600	0.168	0.091
-700	0.285	0.154
-800	0.182	0.100
-1000	0.049	0.019
A-HCl-300	0.070	0.047
-600	0.115	0.082
-700	0.292	0.211
-800	0.409	0.297
-1000	0.198	0.125
A-e HCl-300	0.101	0.035
-600	0.236	0.135
-700	0.358	0.202
-800	0.255	0.138
-1000	0.222	0.088

Die Reinigung der Aktivkohle durch Extraktion mit Xylol/Ether, konzentrierter Salzsäure oder auch die kombinierte Probenbehandlung zeigte im allgemeinen einen hemmenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ausnahmen bilden die mit Salzsäure oder mit Xylol/Ether und Salzsäure extrahierten Präparate, die anschließend bei 1000 °C getempert worden waren. Sie zeigten wesentlich höhere Aktivität als die Rohkohle und die nur mit Xylol/Ether behandelten Proben nach gleicher Temperaturbehand-

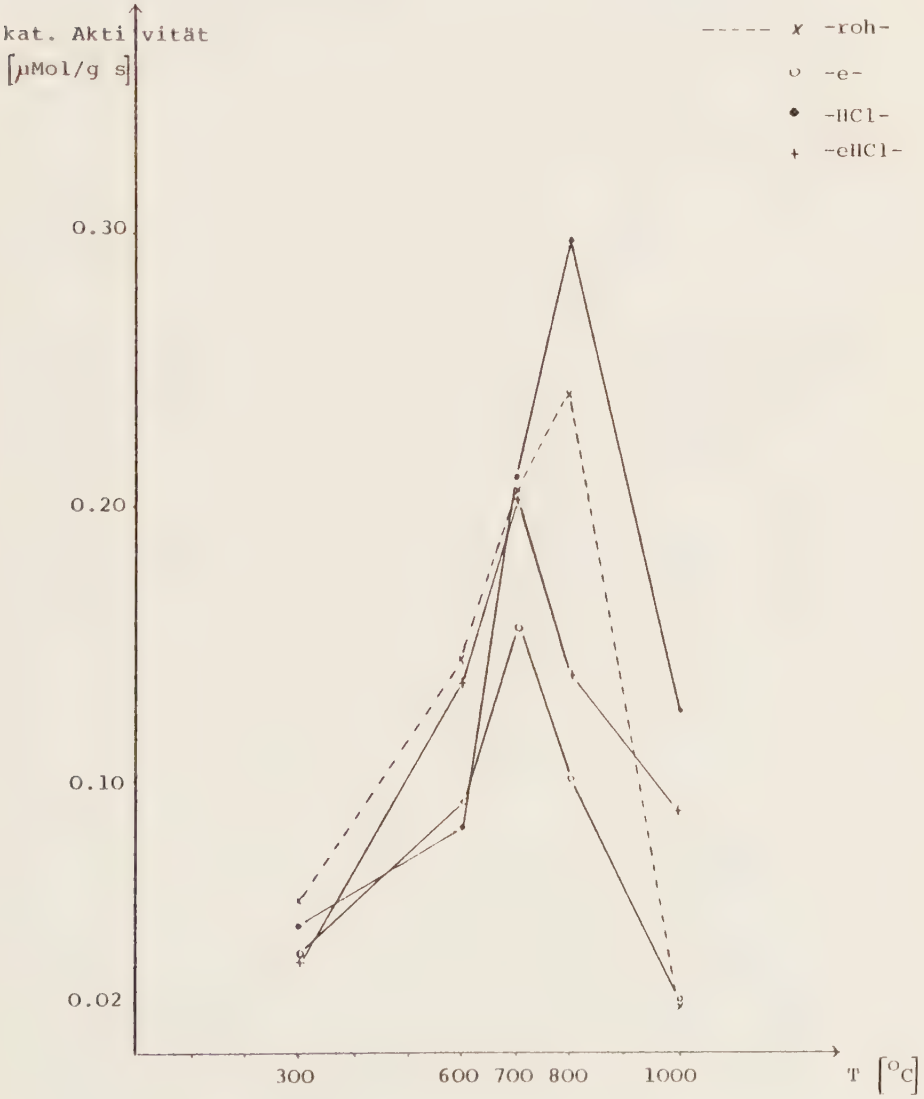
lung. Möglicherweise liegt der Grund hierfür in einem an der Oberfläche der Kohle befindlichen, nicht identifiziertem Stoff, der sich mit Salzsäure abwaschen läßt, und der die Reaktion erst inhibiert, wenn er bei einer Temperaturbehandlung bei 1000 ^{o}C in irgend einer Weise verändert wird.

Bei einem Vergleich der Wirkung der Probenreinigung auf die katalytische Aktivität bei der Oxidation von schwefliger Säure und Oxalsäure fällt eines besonders auf: Die starke Erniedrigung der Aktivität, die bei der Oxidation von SO_2 nach der kombinierten Extraktion mit Xylol/Ether und Salzsäure zu beobachten war, tritt bei der Zersetzung der Oxalsäure nicht auf.

Thermische Nachbehandlung verändert die Aktivität der Proben. Das Aktivitätsmaximum liegt, unabhängig von der Probenreinigung, bei einer Temperatur von 700 bis 800 ^{o}C, also in dem gleichen Temperaturbereich, der auch schon bei der SO_2-Oxidation maximale Reaktionsgeschwindigkeit mit sich brachte.

In Abbildung 21 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschieden gereinigten Proben gegen ihre Vorbehandlungstemperatur aufgetragen.

Abb. 21 Katalytische Aktivität von verschieden gereinigten Anthralurpräparaten in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung



Eine Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit zur Zahl der saueren oder basischen Oberflächengruppen ist für diese Reaktion ebenfalls nicht möglich. Allerdings muß man sicher auch hier annehmen, daß die Zahl der basischen Oberflächengruppen Auswirkungen auf die Adsorption der Oxalsäure besitzt. Mit der verwendeten Versuchsanordnung bestand die Möglichkeit, nicht nur den oxidierten, sondern auch den an der Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Teil der Oxalsäure einzeln zu ermitteln.

II. 4.3.4. Untersuchungen zur Adsorption von Oxalsäure an der Katalysatoroberfläche.

Bei Betrachtung der Meßergebnisse der Oxalsäureoxidation fiel auf, daß, obwohl bei den meisten Versuchen die CO_2-Entwicklung innerhalb der betrachteten Reaktionszeit von 4 Stunden praktisch aufgehört hatte, die insgesamt gebildete CO_2-Menge bei den mit Salzsäure gereinigten Proben größer war als bei den anderen. Durch Titration der Restkonzentration an Oxalsäure ließ sich die insgesamt verbrauchte Oxalsäure bestimmen. Aus der Differenz verbrauchte Oxalsäure minus gebildetes CO_2 (= oxidierter Anteil) konnte der an der Aktivkohle adsorbierte Anteil zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs errechnet werden.

Es zeigte sich, daß die Gesamtänderung der Oxalsäurekonzentration bei der Rohkohle etwas kleiner war als bei der mit Xylol/Ether extrahierten, während nach Rückflußkochen mit Salzsäure und der kombinierten Reinigungsmethode die gefundene Restkonzentration praktisch gleich Null war. Die Reaktion verlief also unter Verwendung mit HCl extrahierter Katalysatoren vollständiger. Darüberhinaus zeigte sich aber auch noch, daß der adsorbierte Anteil der Oxalsäure bei diesen Proben kleiner war, ein Effekt, der vermutlich auf die kleinere Anzahl der basischen Gruppen dieser Proben zurückgeht. Die Möglichkeit einer bloßen Blockade dieser basischen Zentren durch adsorbiertes Chlorid konnte ausgeschlossen werden. Nach dem Schütteln mit 0.1 n NaOH befand sich in der überstehenden Lösung nahezu kein Cl^-.

Besonders interessant waren die Meßdaten, die erhalten wurden, wenn die Reaktion zum Zeitpunkt des Abbruchs noch in vollem Gange war oder wenn sie gerade dem Ende zuging. Eine Unterscheidung ist leicht anhand der Leitfähigkeit möglich, die im ersteren Fall mit gleichbleibender Geschwindigkeit abnimmt, während die Abnahme im zweiten Fall nur noch sehr langsam erfolgt.

Der adsorbierte Anteil ist während der Reaktion wesentlich größer als nach Reaktionsende, d.h. die Oxidationsreaktion erfolgt nach primärer Adsorption an der Kohlenstoffoberfläche. Die Adsorption der Oxalsäure kommt erst zum Stillstand, wenn die Restkonzentration an freier Oxalsäure sehr klein ist, bei den mit HCl gereinigten Proben wird auch dieser kleine Rest adsorbiert. Zu diesem Zeitpunkt findet noch schwache CO_2-Entwicklung statt, wie am Beispiel von A-HCl-600 zu sehen ist. Nach 4 Stunden ist zwar die Restkonzentration an Oxalsäure bereits Null, der adsorbierte Anteil aber noch etwas größer als nach Ablauf weiterer 30 Minuten, d.h. in dieser Zeit findet noch eine Oxidation statt.

Vollständige Oxidation der Oxalsäure wird mit keiner Probe erreicht. Sie stoppt, wenn noch rund 25 bis 35 % der auf der Kohle befindlichen basischen Oberflächengruppen mit Oxalsäure belegt sind.

Die nachfolgende Tabelle spiegelt diese Meßdaten wieder.

Tab. 20 Zusammenhang zwischen oxidiertem und adsorbiertem Anteil der Oxalsäure in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l; Reaktionszeit 4 h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff).

Probe	$\Delta c_{Oxal.}$ mMol/100 ml	oxid. Anteil mMol	oxid. Anteil %	adsorb. Anteil mMol	adsorb. Anteil %
A-roh-300	0.163	0.111	68.1	0.052	31.9
-600	0.166	0.112	67.5	0.054	32.5
-700	0.165	0.103	62.7	0.062	37.6
-800	0.170	0.114	67.1	0.056	32.9
-1000	0.107 xx	0.033	30.8	0.074	69.2
A-e-300	0.165 x	0.113	68.4	0.052	31.6
-600	0.186	0.123	66.1	0.063	33.9
-700	0.190	0.127	66.8	0.063	33.2
-800	0.182	0.120	66.2	0.062	33.8
-1000	0.144 xx	0.053	36.8	0.091	63.2
A-HCl-300	0.150 xx	0.095	63.3	0.055	36.7
-600	0.205 x	0.153	74.6	0.052	25.4
-700	0.205	0.174	84.9	0.031	15.1
-800	0.205	0.176	85.9	0.029	14.1
-1000	0.205	0.169	82.4	0.036	17.6
A-e HCl-300	0.175 xx	0.117	66.9	0.058	33.1
-600	0.205	0.162	79.0	0.043	21.0
-700	0.203	0.165	81.3	0.038	18.7
-800	0.203	0.164	80.8	0.039	19.2
-1000	0.203	0.162	79.8	0.041	20.2

x Die Reaktion war zum Zeitpunkt des Abbruches noch nicht ganz beendet.

xx Die Reaktion war zum Zeitpunkt des Abbruches noch in vollem Gange.

In Spalte 4 und 6 ist der oxidierte und der adsorbierte Anteil der auftretenden Änderung der Oxalsäurekonzentration in % angegeben.

II. 4.3.5. Vergiftungsreaktionen

a) Organische Stoffe

Zugabe von 1.0 mMol Hydrochinon inhibierte die Reaktion vollständig, wie auf zweierlei Arten gezeigt werden konnte. Gab man das Hydrochinon erst nach dem Kohlenstoff zu, so hörte die CO_2-Entwicklung schnell auf, gab man es bereits vor dem Kohlenstoff zu, so setzte im Verlauf von mehr als 3 Stunden keine Reaktion ein.
Zugabe von 1.0 mMol Phenol führte zu einer starken Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Sie betrug nur noch rund 25 % des Wertes, der in Abwesenheit von Phenol erreicht wurde. Der Grund für diese Hemmung dürfte in der Adsorption auf der Kohlenstoffoberfläche und dem damit verbundenen erschwerten Zutritt der Reaktionspartner an die aktiven Zentren liegen. Hydrochinon könnte darüberhinaus in seiner Funktion als Radikalfänger inhibierend wirken.

b) Elektrolytzusatz

Da die Messung der Leitfähigkeit nicht im Reaktionsgefäß selbst erfolgte, war der Spielraum des Elektrolytzusatzes größer als bei der Oxidation schwefliger Säure. Zu der Oxalsäurelösung wurden Na_2SO_4 und KNO_3 in Konzentrationen zwischen 0.1 und 100 mval pro 100 ml Lösung, also pro Ansatz, gegeben.

Zur Auswahl der Salze sei folgendes bemerkt. Bei der Oxidation von schwefliger Säure hatte sich gezeigt, daß das Kation offenbar von untergeordneter Bedeutung für den Verlauf der Reaktion ist. Von den untersuchten Anionen hatte Sulfat kaum Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und wirkte nur leicht hemmend, das Nitration dagegen hatte auch in kleinen Konzentrationen einen stark verzögernden Effekt. Dabei ändert sich die Kohlenstoffoberfläche in einer noch nicht geklärten Weise (siehe II. 3.3.8). Das Sulfation wird dagegen lediglich adsorbiert. Als Katalysator für diese Reaktion wurde A-e-700 verwendet.

Tab. 21 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation mit Sauerstoff in Gegenwart von Na_2SO_4 oder KNO_3; als Katalysator diente A-e-700 ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar, 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2).

Salz	Konz. (mval/100ml)	kat. Aktivität nMol/m^2s	µMol/gs
-	-	0.285	0.155
Na_2SO_4	0.1	0.286	0.156
	0.2	0.278	0.152
	0.4	0.276	0.150
	2.0	0.278	0.152
	20.0	0.261	0.142
	40.0	0.242	0.132
	80.0	0.229	0.125
	100.0	0.195	0.106
KNO_3	0.1	0.106	0.058
	0.2	0.070	0.038
	0.4	0.052	0.028
	1.0	0.027	0.015
	10.0	0.005	0.003

Die Zugabe von Na_2SO_4 in kleinen Mengen hatte innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Erst bei größeren Sulfatkonzentrationen kam es zu einer Verzögerung der Reaktion. Bei diesen hohen Sulfatkonzentrationen stieg der pH-Wert der Lösung leicht an, was für die kleinere Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein könnte.

Dagegen bewirkte bereits geringer Nitratzusatz eine starke Verlangsamung der Zersetzung, also genauso wie auch bei der SO_2-Oxidation.
Die insgesamt beobachtbare Änderung der Oxalsäurekonzentration nahm mit steigendem Elektrolytzusatz ab. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nach KNO_3-Zugabe ist hier ein Vergleich nur für die kleinste zugegebene Menge möglich, in allen anderen

Fällen war die Reaktion bei Abbruch nach 4 Stunden noch nicht beendet.
In Gegenwart von Na_2SO_4 ist dieser Effekt dagegen gut zu erkennen. Obwohl sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinem Sulfatgehalt nur unwesentlich änderte, die Reaktion also gleich vollständig ablaufen sollte, ging die insgesamt auftretende Änderung der Oxalsäurekonzentration langsam zurück und erreichte schließlich einen Minimalwert, der auch bei weiterer Salzzugabe nicht mehr unterschritten wurde. Parallel dazu nahm auch der Anteil an Oxalsäure ab, der an der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert wurde, es findet also offenbar eine Konkurrenzadsorption statt.
Da die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Na_2SO_4 erst bei höheren Konzentrationen reduziert wurde, was z.T. sicher auf die bei großen Na_2SO_4-Konzentrationen auftretende Erhöhung des pH zurückgeht, und da die gebildete CO_2-Menge bei allen Salzkonzentrationen etwa gleich war, darf man annehmen, daß die Adsorption von Sulfat unspezifisch erfolgt und nicht speziell an den für die Oxidation verantwortlichen Zentren. Außerdem kann man daraus schließen, daß die Adsorption der Oxalsäure an verschiedenen Zentren erfolgen muß.
Anders scheinen sich die Nitrationen zu verhalten. Sie veränderten die Adsorption der Oxalsäure zunächst kaum bzw. führten sogar zu einer leichten Verstärkung der Adsorption, reduzierten aber die Reaktionsgeschwindigkeit und den oxidierten Anteil drastisch. Da das bereits bei sehr kleinen Nitratkonzentrationen der Fall war, liegt hier wohl im wesentlichen eine spezifische Wechselwirkung mit für die Oxidation verantwortlichen Zentren vor (vgl. auch II. 3.3.8).

Tab. 22 Änderung der Oxalsäurekonzentration bei der Oxidation in Gegenwart von KNO_3 oder Na_2SO_4 ($c_{Oxal.}$ = 0.205 mMol/100ml; $P_{O_2} \simeq$ 1 bar, 2 l/h; Einwaage Katalysator A-e-700 entsprechend 100 m^2)

Salz	Konz. (mval/100ml)	$\Delta c_{Oxal.}$ (mMol/100ml)	oxidiert (mMol/100ml)	%	adsorbiert (mMol/100ml	%
-	-	0.190	0.127	66.8	0.063	33.
Na_2SO_4	0.1	0.189	0.122	64.6	0.067	35.
	0.2	0.185	0.122	65.9	0.063	34.
	0.4	0.183	0.120	65.6	0.063	34.
	2.0	0.167	0.119	71.3	0.048	28.
	20.0	0.152	0.113	74.7	0.039	25.
	40.0	0.154	0.117	76.0	0.037	24
	80.0	0.150	0.123	82.0	0.027	18
	100.0	0.150	0.119	79.3	0.031	20
KNO_3	0.1	0.156	0.088	56.4	0.068	43
	0.2 x	0.152	0.081	53.3	0.071	46
	0.4 x	0.121	0.065	53.7	0.056	46
	1.0 x	0.084	0.035	41.7	0.049	58

x Die Reaktion war zum Zeitpunkt des Abbruches noch nicht beendet.

Spalte 5 und 7 geben den Anteil der Gesamtänderung der Oxalsäure in % an.

II. 4.3.6. Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes

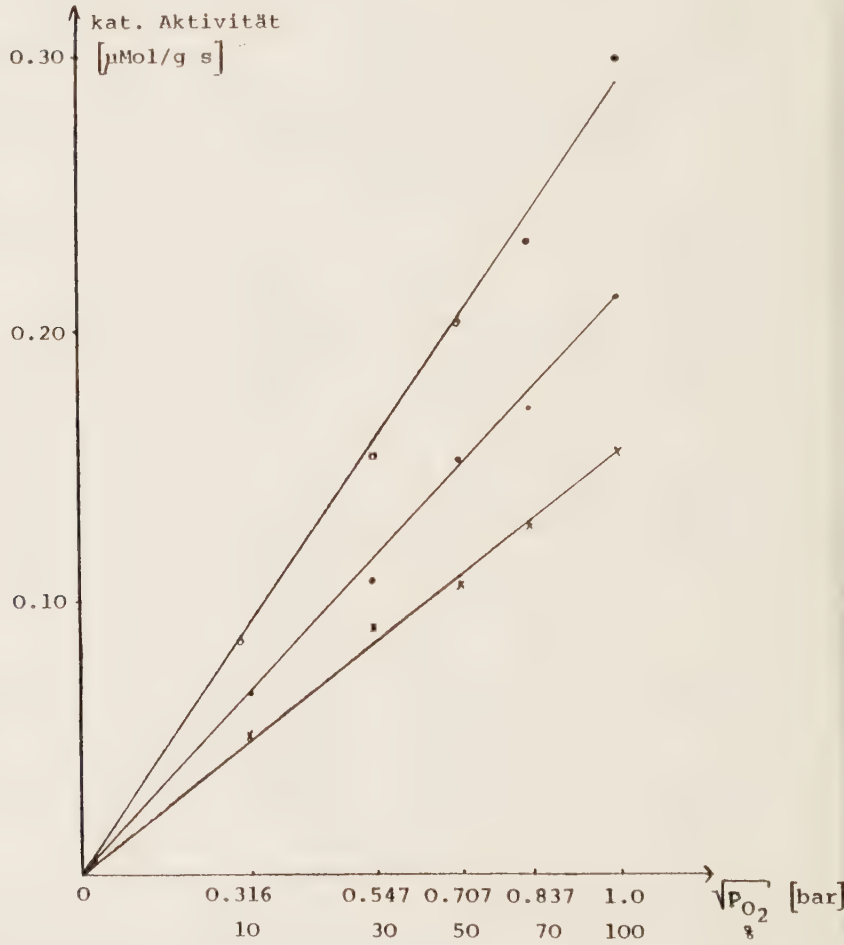
Um den Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen, wurden an Stelle von reinem Sauerstoff verschiedene Sauerstoff-Stickstoff-Gemische zur Oxidation verwendet. Die Gesamtmenge betrug auch hier 2 l/h.

Tab. 23 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff).

Katalysator	P_{O_2}	kat. Aktivität	
		nMol/m^2s	µMol/g s
A-e-700	100	0.285	0.155
	70	0.235	0.127
	50	0.197	0.106
	30	0.167	0.090
	10	0.095	0.051
A-HCl-700	100	0.292	0.211
	70	0.235	0.170
	50	0.210	0.152
	30	0.148	0.107
	10	0.091	0.066
A-HCl-800	100	0.409	0.297
	70	0.319	0.231
	50	0.277	0.201
	30	0.210	0.152
	10	0.117	0.085

Bis zu einem Sauerstoffdruck von 0.3 bar (= 30 %) erfolgt die Oxidation ebenso vollständig bzw. unvollständig wie mit reinem Sauerstoff. Erst bei noch geringerem Sauerstoffanteil wird die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß die Reaktion nach 4 Stunden noch nicht beendet ist. (Ausnahme A-HCl-800). Die Gesamtabnahme der Oxalsäurekonzentration ist dann kleiner, der oxidierte Anteil nimmt ab, der adsorbierte zu.

Abb. 22 Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von Oxalsäure vom Sauerstoffpartialdruck. (c = 2.05 mMol/l; T = 20 °C; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff).



Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen $(P_{O_2})^{1/2}$ auf, wie in Abb. 22 geschehen, erhält man eine Gerade, d.h. die Oxidationsgeschwindigkeit ist proportional der Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck. Die gleiche Abhängigkeit fand M. Zuckmantel (87) bei der katalytischen SO_2-Oxidation.

Erklären läßt sie sich unter der Annahme, daß die Dissoziation von O_2 oder einer geladenen Spezies, z.B. O_2^- , geschwindigkeitsbestimmend ist.

II. 4.3.7. Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20.0 °C auf 30.0 °C führt zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus der Arrheniusgleichung

$$\frac{d\ (\ln k)}{d\ t} = \frac{E_A}{R\ T^2}$$

integriert

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln k_o \quad \text{bzw.} \quad \log k = -\frac{E_A}{2.303\ RT} + C$$

läßt sich die Aktivierungsenergie E_A berechnen.

In der Gleichung bedeuten:

E_A = Aktivierungsenergie

k = Geschwindigkeitskonstante

k_o = maximale Geschwindigkeitskonstante (= k für $E_A = 0$)

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Aus der Leitfähigkeitsänderung der $Ba(OH)_2$-Lösung, die proportional der Änderung der Oxalsäurekonzentration ist, lassen sich die Werte für k bei 20.0 und 30.0 °C ermitteln. Trägt man ln k gegen T^{-1} auf, erhält man die sog. Arrheniusgerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie ergibt.

Tab. 24 Aktivierungsenergie für die Oxidation von Oxalsäure mit verschieden behandeltem Anthralurkohlenstoff als Katalysator. Die Reaktionstemperaturen betrugen 20.0 und 30.0 °C (c = 2.05 mMol/l; $p_{O_2} \simeq$ 1 bar, 2 l/h; Einwaage entsprechend 100 m^2 Kohlenstoff)

Kohlenstoff	Aktivierungsenergie (kJ/Mol)	k_o (sec^{-1})
A-e-700	27.0	9.15
A-HCl-600	57.0	8.1×10^5
A-HCl-700	37.2	5.6×10^2
A-HCl-800	24.5	4.68
A-HCl-1000	61.0	7.2×10^6

Das Minimum der Aktivierungsenergie ergibt sich für A-HCl-800, den aktivsten Katalysator dieser Reihe. Für k_o tritt der übliche Kompensationseffekt in Erscheinung.

II. 4.3.8. Katalytische Aktivität von Metallchelatkomplexen

In Kapitel II. 3.3.7. wurde die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metallchelatkomplexe, die auf Kohlenstoff suspendiert worden waren, bei der Oxidation schwefliger Säure beschrieben. Es zeigte sich, daß diese Präparate auch bei der Oxidation von Oxalsäure außerordentlich aktiv waren. Die Trägerkohlenstoffe selbst wiesen keine Aktivität auf.

Tab. 25 Katalytische Aktivität von Metallchelatkomplexen, suspendiert auf Kohlenstoff, bei der Oxidation von Oxalsäure ($c_{Oxal.}$ = 2.05 mMol/l; $p_{O_2} \simeq$ 1 bar, 2 l/h; Einwaage je ca. 150 mg).

Komplex	Trägerkohlenstoff	spezif. Oberfläche (m^2/g)	kat. Aktivität (μMol/g s)
CoTAA	Graphon	87	1.083
CoTAA	Acetogenruß KT	70	0.862
CoTAA	Corax 3, graph. 2900	66	0.878
CoTAA	Thermax 2700	6,6	0.592
FePc	Acetogenruß KT	70	0.026
FePc[+]	Acetogenruß KT	70	0.035
CoPc	Acetogenruß KT	70	0.251
CoTAA	Acetogenruß KT	70	0.862

[+] Probe wurde vor der Verwendung als Katalysator bei 300 °C entgast ($p < 10^{-2}$ Pa).

Für CoTAA auf verschiedenen Trägermaterialien ergibt sich eine ähnliche Reihenfolge wie bei der Oxidation von SO_2, nur Acetogenruß und Graphon tauschen die Plätze.

Bei den verschiedenen Komplexen auf Acetogenruß ist analog zur SO_2-Oxidation CoTAA der weitaus aktivste. FePc ist aber wesentlich inaktiver als CoPc, genau umgekehrt wie bei der Oxidation schwefliger Säure. Durch Tempern bei 300 °C im Hochvakuum läßt sich die Aktivität von FePc erhöhen, was auch schon früher gefunden wurde.
Besonders auffallend ist die große Aktivität von CoTAA, die mit keinem der verwendeten reinen Kohlenstoffe auch nur annähernd erreicht werden konnte.

II. 4.4. Zusammenfassung

Von den untersuchten Rußen und Aktivkohlen war "Anthralur Sta" am aktivsten.
In Übereinstimmung mit Rideal und Wright wurde eine Konzentration der Oxalsäure gefunden, bei der ein Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit vorlag. Sie betrug etwa 2 mMol/l, der pH-Wert dieser Lösung war 2.6. Sowohl größere wie auch kleinere Konzentrationen erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist sowohl die Konzentration der Oxalatanionen wie auch die der Protonen entscheidend, wobei die Protonenkonzentration bei kleiner Oxalsäurekonzentration anscheinend den Katalysator mehr beeinflußt, bei größerer Oxalsäurekonzentration dagegen vor allem wegen der verringerten Dissoziation und damit der geringen Oxalationenkonzentration hemmend auf die Reaktion wirkt. Reaktion findet nur bei pH-Werten unter etwa 5.5 statt.
Durch thermische Vorbehandlung ließ sich die Aktivität der verwendeten Kohlenstoffe steigern. Ein Maximum ergab sich für die Temperaturbehandlung bei 700 - 800 ^{o}C.

Die Reinigung von "Anthralur Sta" mit verschiedenen Extraktionsmitteln führt im allgemeinen zu einer Reaktionsverlangsamung. Nach Extraktion mit Salzsäure verlief die Oxidation vollständiger, während die adsorbierte Menge kleiner war. Gleichzeitig hatte die Zahl der basischen Oberflächengruppen abgenommen.

Die Meßergebnisse sprechen dafür, daß die Oxidation über primäre Adsorption der Oxalsäure an den Kohlenstoff und Reaktion mit gleichfalls adsorbiertem Sauerstoff verläuft. Ein wichtiger, geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist wohl die Dissoziation einer O_2-Spezies (z.B. O_2^- oder O_2), wie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel des Sauerstoffpartialdrucks zeigt.

Durch Zusatz organischer Substanzen ließ sich die Reaktion verlangsamen oder sogar unterdrücken. Zusatz von Elektrolyten wirkte unterschiedlich, Sulfat bewirkte in größeren Konzentrationen infolge von Konkurrenzadsorption und Erhöhung des pH eine allmähliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, der oxidierte An-

teil nahm relativ zu, in kleinen Konzentrationen hatte Sulfat kaum Einfluß. Dagegen besaß Nitrat schon in sehr kleinen Mengen stark hemmende Wirkung, der oxidierte Anteil nahm stark ab. Nitrat scheint die Katalysatoroberfläche spezifisch zu vergiften.

Besonders aktiv erwiesen sich Metallchelatkomplexe, die auf Kohlenstoff adsorbiert waren, hier vor allem CoTAA, das die Aktivität aller untersuchten reinen Kohlenstoffe bei weitem übertraf.

II. 5 Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen

II. 5.1. Theoretische Grundlagen

Hofmann und Lemcke untersuchten die HBr-Bildung aus den Elementen in Gegenwart von Graphiten und Aktivkohlen (29). Sie verwendeten die katalytische "Leistung", die auf die Einwaage bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, als einfaches Mittel zur Charakterisierung von Kohlenstoffen. Durch Vergleich der katalytischen Aktivität nach verschieden starker Aktivierung der Kohlenstoffoberfläche und anhand einiger weiterer Versuchsergebnisse kamen sie zu der Vermutung, daß die Reaktion an der Kristallitoberfläche stattfindet und daß die Wirksamkeit der Kohle auf eine aktivierende Adsorption der Brommolekeln zurückzuführen sei.
Schwab und Lober (30) konnten zeigen, daß die Reaktion

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

in Abwesenheit eines Katalysators als homogene Gasreaktion erst oberhalb von 500 °C mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. In Gegenwart von Kohlenstoff ist sie dagegen bereits ab etwa 120 °C ausreichend schnell, bis etwa 220 °C steigt die Bildungsgeschwindigkeit monoton an.
Die gleichen Autoren untersuchten den Einfluß der Wasserstoffkonzentration, der Bromkonzentration und der Bromwasserstoffkonzentration. Sie fanden, daß die Bromwasserstoffkonzentration bei der katalytisierten Reaktion keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, daß also im Gegensatz zur homogenen Gasreaktion keine Produkthemmung auftritt. Mit steigender Bromkonzentration erhöhte sich die Umsatzgeschwindigkeit bis zum Erreichen eines konstanten Grenzwertes. Für den Einfluß des Wasserstoffs ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Wasserstoffpartialdruck linear anwuchs. Die Änderung des Wasserstoffpartialdruckes erfolgte durch Zumischen von Stickstoff.

Zwischen der Katalysatormenge und der Reaktionsgeschwindigkeit bestand ebenfalls direkte Proportionalität.
Aus ihren kinetischen Meßdaten folgerten Schwab und Lober nachstehenden Mechanismus für die Bildung von Bromwasserstoff: Zu-

nächst tritt eine Brommolekel zwischen den Gitterebenen des Graphitgitters mit den freien vierten Valenzen der diese Ebenen aufbauenden C-Atome in Wechselwirkung. Dabei wird die homöopolare Br - Br-Bindung geschwächt, während gleichzeitig zwei mehr oder weniger stark ausgeprägte C-Br-Bindungen entstehen. In diesem aktiviertem Zustand können die Bromatome mit molekularem Wasserstoff, der nicht weiter aktiviert sein muß, unter Zufuhr einer Energie von nur rund 50 % der für die homogene Gasreaktion benötigten Energie weiterreagieren. Der Wasserstoff sollte an anderen Zentren und wesentlich schwächer als das Brom adsorbiert sein.
Hofmann und Ohlerich (32) hielten ein Eindringen der Brommolekeln zwischen die Schichten unter den Versuchsbedingungen für weniger wahrscheinlich. Sie nahmen statt dessen die Bildung ähnlicher Kohlenstoff-Brom-Verbindungen an den an der Oberfläche der Kohlenstoffkristallite liegenden Basisflächen an.

Stumpp und Rüdorff (72) diskutieren die Aktivierung des Broms an den Basisflächen der Graphitkristalle anhand des Energiebändermodells. Demnach sollten die adsorbierten Moleküle Elektronendichte aus dem Valenzband abziehen und so in Richtung Br_2^- polarisiert werden. Als Folge davon würde die Weiterreaktion mit Wasserstoff erleichtert.
Für die Richtigkeit eines solchen Elektronenübergangs sprechen experimentelle Ergebnisse von G. Dresselhaus (105), der für die Einlagerungsverbindung Br_2-Graphit ca. 2 % des eingelagerten Brom als Br_2^- vorliegend beschreibt. Dieser Elektronenübergang sollte auch an der äußeren Oberfläche möglich sein.

II. 5.2 Beschreibung der Apparatur

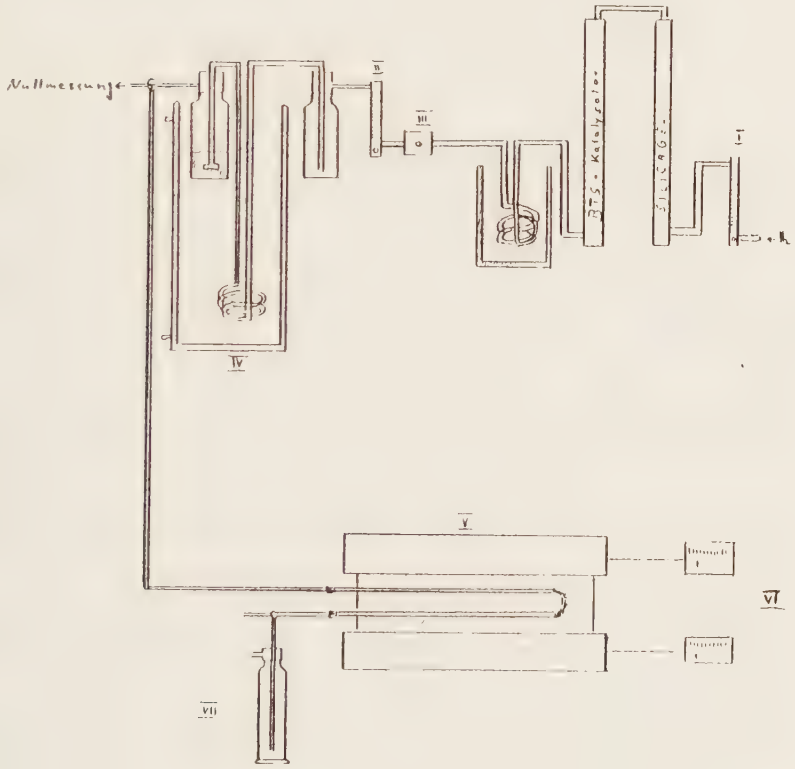
Die verwendete Apparatur war ähnlich derjenigen von Schwab und Lober (30).
Nachgereinigter Wasserstoff aus einer Stahlflasche (Reinst-Wasserstoff, Fa. Linde, Mindestreinheit 99.999 Vol %) wurde zunächst zur Erzeugung konstanter Druckverhältnisse durch einen Durchflußregler (Typ 8840, Brooks Instruments, Holland) geleitet. Daran anschließend passierte er einen Trockenturm mit Silicagel,

einen BTS-Katalysator (BASF) zur Entfernung kleinster Spuren Sauerstoff (bis ca. 1 ppm) und einen weiteren Trockenturm mit Phosphorpentoxid. Dieser zweite Trockenturm bildete einen hohen Strömungswiderstand, wodurch einige Male ein so großer Überdruck entstand, daß Schliffverbindungen undicht wurden. Das P_2O_5-Trockenrohr wurde deshalb später durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasspirale ersetzt. Mit einem Feindruckregler (Modell 8601, Brooks Instruments) und einem weiteren Durchflußmesser (Typ 8840, Brooks Instr.), an dem die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit genau eingestellt werden konnte, wurde der Wasserstoff auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit gebracht. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte anhand einer zuvor erstellten Eichkurve. Nach dem Vorkühlen auf 0 ^{o}C strömte der Wasserstoff über eine grobporige Glasfritte in eine Waschflasche, die flüssiges Brom pa. (Fa. Merck) enthielt. Das Bromgefäß wurde mit Hilfe eines Kryostaten auf 0.0 $\pm$ 0.1 ^{o}C temperiert, der Bromdampfdruck beträgt bei dieser Temperatur $p_{Br_2,\ 0^o} = 66$ mm.

So mit Bromdampf beladen standen dem Gasgemisch zwei Wege zur Verfügung. Entweder wurde es direkt in ein Analysengefäß eingeleitet, wodurch die bei jeder H_2-Strömungsgeschwindigkeit aufgenommene Brommenge pro Zeiteinheit ermittelt werden konnte (Blindwert), oder es passierte erst den Reaktor, in dem sich der Kohlenstoff befand, und dann erst das Analysengefäß. Ein einfacher Dreiwegehahn erlaubte die Wahl zwischen diesen Möglichkeiten. Als Reaktor diente ein etwa 40 cm langes und 0.8 cm weites U-förmiges Glasrohr.

Um möglichst gute Temperaturkonstanz zu erzielen, wurde der Reaktor in einen Aluminiumblock geschoben, der seinerseits mit einem Rohrofen aufgeheizt wurde. Dabei besaß der Rohrofen zwei Heizwicklungen unterschiedlicher Stärke, deren stärkere dazu diente, den Ofen auf eine Temperatur knapp unterhalb der gewünschten Reaktionstemperatur zu erhitzen, während die schwächere die restliche Energie lieferte. Um zu starkes Überheizen in der Aufheizphase zu vermeiden, war die Stromzufuhr durch Leistungsregler begrenzt. Auf diese Weise ließ sich erreichen, daß die Temperaturschwankungen normalerweise unter $\pm$ 0.2 ^{o}C blieben. Die Kontrolle der Temperatur am Reaktionsort erfolgte über ein Quecksilberther-

Abb. 23 Versuchsaufbau bei der katalysierten Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen



I und II Strömungsmesser

III Feindruckregler

IV $MeOH/H_2O$ betriebener Kryostat

V Rohrofen

VI Temperaturregler

VII Analysenflasche

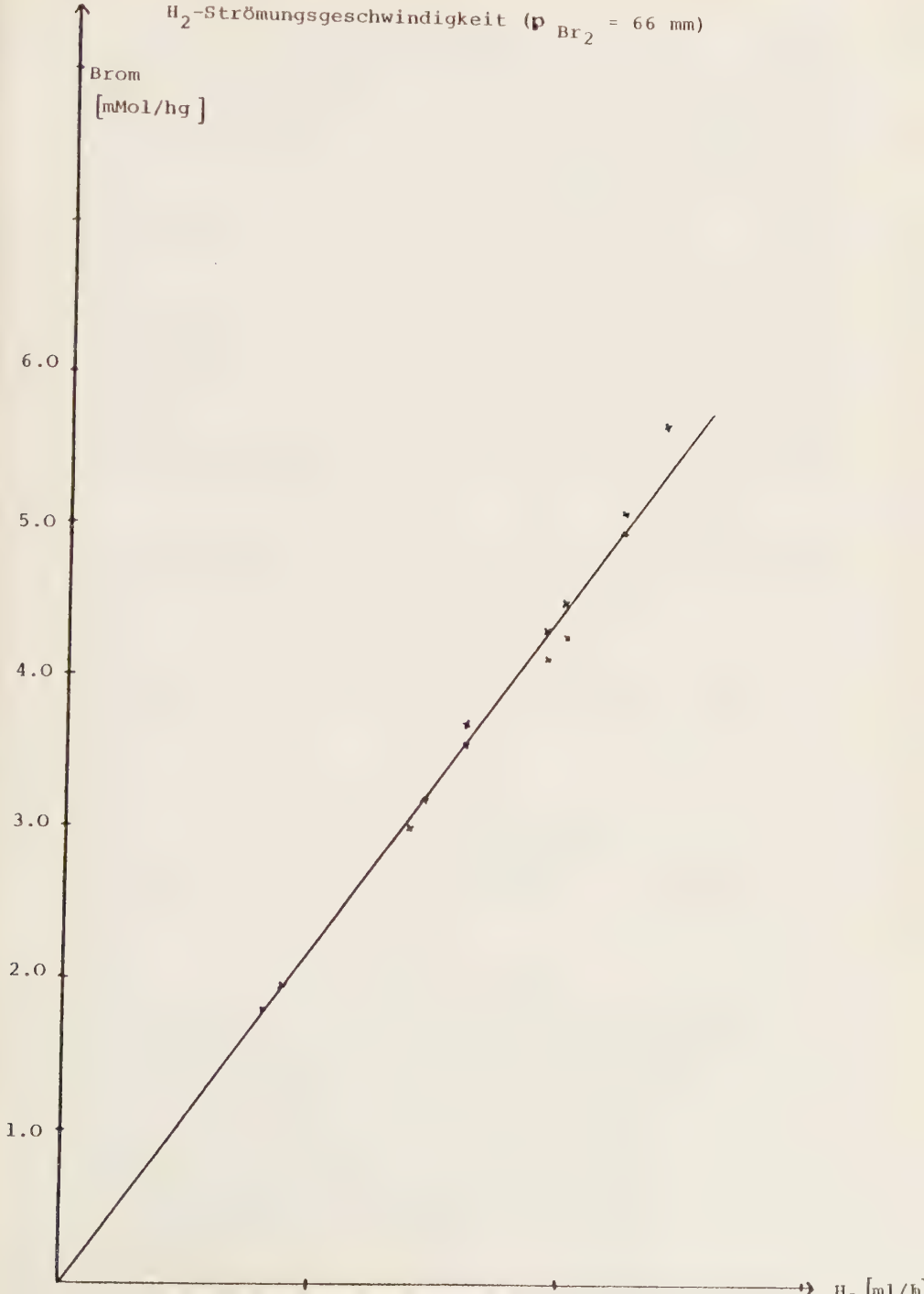
momether mit einer Skaleneinteilung von 0.1 °C.

Die Gasleitungen waren aus Glas oder aus Teflonschlauch, die Übergänge wurden durch Silicondichtmasse abgedichtet. Die Schliffverbindungen wurden mit einem fluorierten Schliffett (Kel-F; Fa. Roth) gefettet.

II. 5.3 Versuchsdurchführung

Wegen des hohen Strömungswiderstandes, den feinteiliger Kohlenstoff dem Gasgemisch entgegensetzte, mußten die verwendeten Kohlenstoffe gesiebt werden. Der Reaktor wurde nur mit Partikeln > 0.1 mm Teilchendurchmesser beschickt. Dabei war darauf zu achten, daß der Rohrquerschnitt gleichmäßig erfüllt war, um gleichmäßigen Kontakt zwischen Gasgemisch und Kohlenstoffoberfläche zu gewährleisten.
Etwa 0.4 - 0.6 g Kohlenstoff wurde in die Mitte des Reaktionsrohres plaziert und mit Glaswatte dort fixiert. Jetzt wurde der Katalysator in den auf 150 °C vorgeheizten Aluminiumblock eingebracht und einige Stunden, häufig über Nacht, bei kleiner Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit mit einem Wasserstoff/Bromgemisch gespült.
Der Bromdampfdruck wurde über die Badtemperatur geregelt, wobei auf Temperaturkonstanz zu achten war. Die von dem Wasserstoff bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit pro Zeiteinheit aufgenommene Brommenge ließ sich durch Nullmessungen ermitteln. Dazu wurde das Gasgemisch, ohne das Reaktionsrohr zu durchlaufen, eine definierte Zeitspanne in eine Waschflasche geleitet, die 25 ml Wasser, versetzt mit ca. 2.8 g KJ, enthielt. Das in der Analysenlösung durch das Brom freigesetzte Jod ließ sich mit Thiosulfatlösung titrieren. Auftragen der bei verschiedenen H_2-Strömungsgeschwindigkeiten pro Zeit aufgenommenen Brommengen gegen die H_2-Strömungsgeschwindigkeit ergibt eine Gerade.

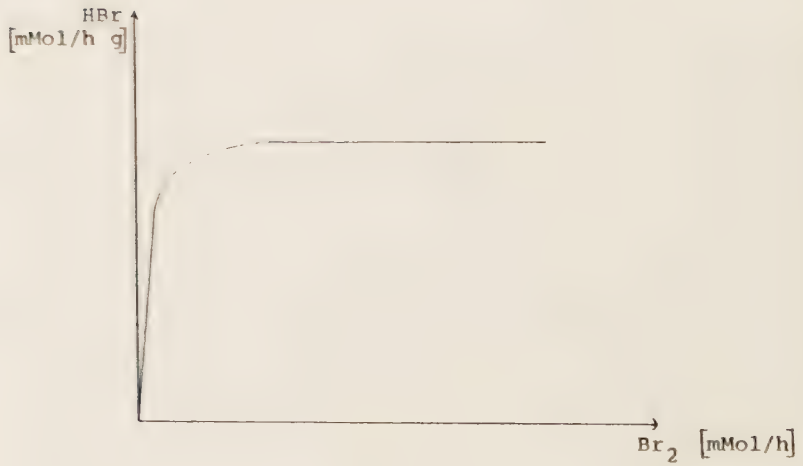
Abb. 24 Transportierte Brommenge in Abhängigkeit von der H_2-Strömungsgeschwindigkeit (p_{Br_2} = 66 mm)



Anhand dieser Geraden war sowohl die Möglichkeit gegeben, die Apparatur auf Dichtheit zu prüfen, wie auch festzustellen, ob sich nach einem Wechsel der H_2-Strömungsgeschwindigkeit konstante Verhältnisse der Gaszusammensetzung eingestellt hatten.

Aus Untersuchungen von Schwab und Lober (30) ist bekannt, daß mit steigender Brommenge ein Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Solange das Bromangebot klein ist, wird das Brom vollständig umgesetzt, die Kapazität des Katalysators wird nicht voll ausgenutzt und die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein. Mit steigender Brommenge ergibt sich schließlich eine maximale Umsatzgeschwindigkeit, im Überschuß eingeleitetes Brom verläßt zusammen mit Wasserstoff und dem gebildeten Bromwasserstoff den Reaktionsraum. Trägt man die Menge des entstandenen Bromwasserstoffs gegen die angebotene Brommenge auf, so erhält man folgendes Bild:

Abb. 25 Bildung von Bromwasserstoff in Abhängigkeit von der angebotenen Brommenge



Um die maximale katalytische Leistung der eingesetzten Kohlenstoffe zu erhalten, mußte also das Bromangebot so groß gewählt werden, daß unverbrauchtes Brom den Reaktionsraum verließ. Zu diesem Zweck wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes schrittweise erhöht, und das Gasgemisch nach Passieren des Reaktionsrohres in das Analysengefäß, das wie bei der Nullmessung eine KJ-Lösung (2.8 g KJ auf 25 ml Wasser) enthielt, eingeleitet. Durch zwei aufeinanderfolgende Titrationen, zunächst mit 0.1 n Thiosulfat und dann, im gleichen Gefäß mit 0.1 n NaOH konnten nacheinander das unverbrauchte Brom (= freigesetztes Jod) und die gebildete Menge Bromwasserstoff bestimmt werden.

Als katalytische Leistung einer Probe wird die Menge an gebildetem HBr pro Zeiteinheit angegeben, die mit mindestens 3 verschiedenen H_2-Strömungsgeschwindigkeiten und damit auch verschiedenen Bromkonzentrationen gefunden wurde. (In den Diagrammen wird die HBr-Bildungsgeschwindigkeit anstatt gegen die angebotene Menge Brom gegen die direkt bestimmbare Menge unverbrauchtes Brom aufgetragen.)
Die H_2-Strömungsgeschwindigkeiten wurden im Bereich von 0.4 bis etwa 1.4 l/h H_2 variiert. Nach dem Verändern der Strömungsgeschwindigkeit wurde das Reaktionsrohr mindestens 90 Minuten gespült, bis wieder ein Gasgemisch definierter Zusammensetzung vorlag (Nullmessung).
Um auch für weniger aktive Kohlenstoffe titrierbare Mengen Bromwasserstoff zu erhalten, wurde die Einleitdauer je nach Aktivität und Strömungsgeschwindigkeit zwischen 10 und 60 Minuten gewählt. Die Messung dieser Zeit erfolgte mit einer Stoppuhr. Die Reaktionstemperatur betrug für alle Proben 150 ^{o}C, die Brombadtemperatur 0 ^{o}C (p_{Br_2} = 66 mm).
Bei der Durchführung der Messungen traten vor allem zwei Schwierigkeiten auf. Bei den reaktiven Proben mit großer spezifischer Oberfläche kam es infolge der exothermen HBr-Bildung zu größeren Schwankungen der Temperatur am Reaktionsort, in einigen Fällen stieg die Temperatur bis auf über 152 ^{o}C an. Diese Temperaturschwankungen ließen sich nicht ausschalten. Das zweite Problem war die Konstanthaltung der H_2-Strömungsgeschwindigkeit über einen längeren Zeitraum. Schwankungen in der Größenordnung von

5 % waren unvermeidlich.
Diese zwei kaum zu beseitigenden Hauptfehlerquellen sind in erster Linie für die beobachtete Streuung der Meßwerte verantwortlich zu machen. Eine Verbesserungsmöglichkeit für den Versuchsaufbau läge in der Verwendung einer Ganzglasapparatur mit möglichst kurzen Wegen.

II. 5.4 Meßergebnisse

Untersucht wurde die katalytische Aktivität verschiedener Ruße (Acetogenruß KT, Corax 3, Graphon, Thermax), der Aktivkohle Anthralur Sta und des auf Rußen adsorbierten Chelatkomplexes CoTAA.

II. 5.4.1 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe

Größte Aktivität für die Bromwasserstoffsynthese, bezogen auf die Grammeinwaage, zeigte die Aktivkohle "Anthralur Sta". Mit großem Abstand folgten erst die verwendeten Ruße, hier war Corax 3, nach Extraktion mit Xylol/Ether bei 600 ^{o}C verkokt (Co3-e-600), am aktivsten. Höhere Nachbehandlungstemperaturen erniedrigten die Aktivität von Corax 3. So zeigte Co3-e-1100 eine geringere katalytische Leistung als Co3-e-600, im Gegensatz zu der früher beschriebenen Oxidation schwefliger Säure (82), bei der Co3-e-1100 aktiver war. Nach dem Graphitieren hatte die Aktivität noch weiter abgenommen.

Die Ruße mit der kleinsten katalytischen Aktivität waren Acetogenruß KT und bei 2700 ^{o}C graphitierter Thermax. Bei der Bestimmung der Aktivität von Acetogenruß traten aber zusätzliche Probleme auf. Wegen der geringen spezifischen Masse konnte nur eine sehr kleine Einwaage (ca. 100 mg) gewählt werden, da sonst der Strömungswiderstand zu groß geworden wäre. Es ergaben sich deshalb auch sehr kleine HBr-Mengen, wodurch der Bestimmungsfehler relativ groß wurde.
Bei Betrachtung der katalytischen Wirksamkeit bezogen auf die Oberflächeneinheit 1 m^2 werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenstoffen wesentlich kleiner. Die für graphitierte Ruße

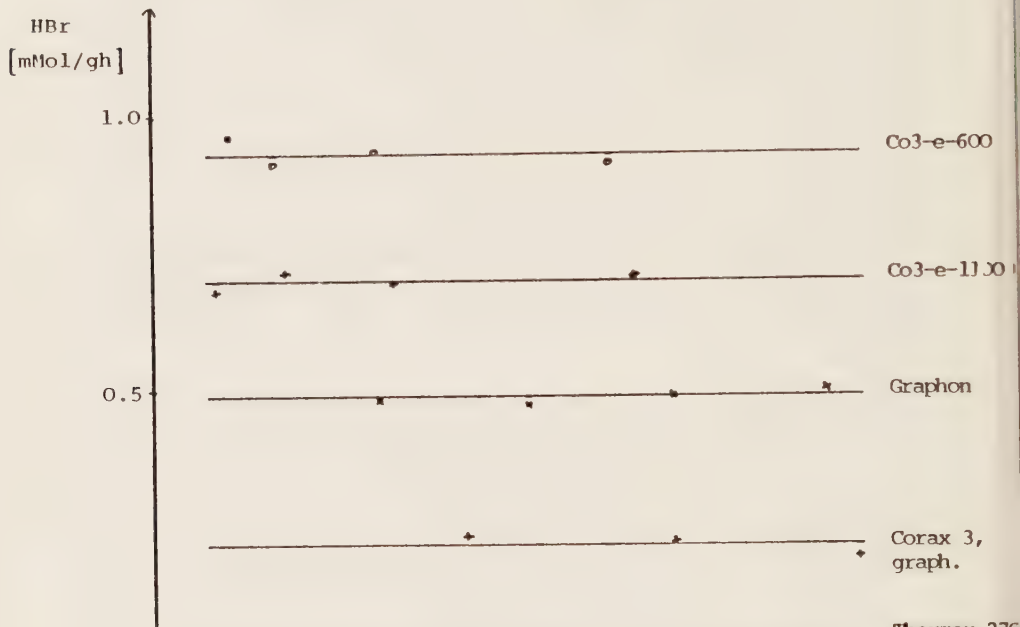
von Clauss, Boehm und Hofmann (101) gefundene katalytische Leistung von 0.0067 mMol HBr/h m^2 konnte mit den hier untersuchten Rußen nicht ganz erreicht werden, ein Effekt, der möglicherweise auf unterschiedlichen Reaktionstemperaturen beruht. In Übereinstimmung mit diesen Autoren ergaben sich für nicht so hoch erhitzte Kohlenstoffe viel höhere katalytische Leistungen, die von ihnen auf eine stärkere Wirksamkeit von Oberflächenverbindungen im Vergleich zu der reinen Kohlenstoffoberfläche zurückgeführt werden. Unter dieser Voraussetzung wäre auch der Aktivitätsverlust von Co3-e-1100 im Vergleich mit Co3-e-600 zu verstehen. Die geringe Aktivität des verwendeten Präparates Corax 3, graph. ließ sich mehrfach bestätigen, so daß ein Meßfehler auszuschließen ist.

Tab. 26 Katalytische Leistung verschiedener Kohlenstoffe bei der Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen (T = 150 °C, p_{Br_2} = 66 mm)

Probe	spezif. Oberfläche (m^2/g)	kat. Leistung (mMol HBr/h g)	(mMol HBr/m^2 h)
A-roh-700	625	9.32 ± 0.6	0.015
Co3-e-600	86	0.93 ± 0.03	0.011
Co3-e-1100	81	0.70 ± 0.01	0.0086
Co3-graph. 2900	66	0.22 ± 0.02	0.0033
Graphon	87	0.48 ± 0.01	0.0056
Thermax 2700	6.6	0.037 ± 0.01	0.0056
Acetogenruß KT	70	0.09 ± 0.02	0.0013

In Abb. 26 ist die Bildungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff in mMol/h g gegen die Menge Brom (mMol/h) aufgetragen, die den Reaktionsraum unverändert verläßt. A-roh-700 wurde wegen der wesentlich höheren Aktivität in diesem Diagramm nicht berücksichtigt.

Abb. 26 Katalytische Leistung verschiedener Kohlenstoffe bei der HBr-Synthese (T = 150 °C; p_{Br_2} = 66 mm)



II. 5.4.2 Einfluß der Probenreinigung

Der Einfluß der Probenreinigung wurde anhand der Aktivkohle "Anthralur Sta" untersucht. Dazu wurden die katalytische Aktivität von A-roh-700, A-e-700 und A-HCl-700 miteinander verglichen. In der Abbildung 27 sind die Versuchsergebnisse aufgetragen.

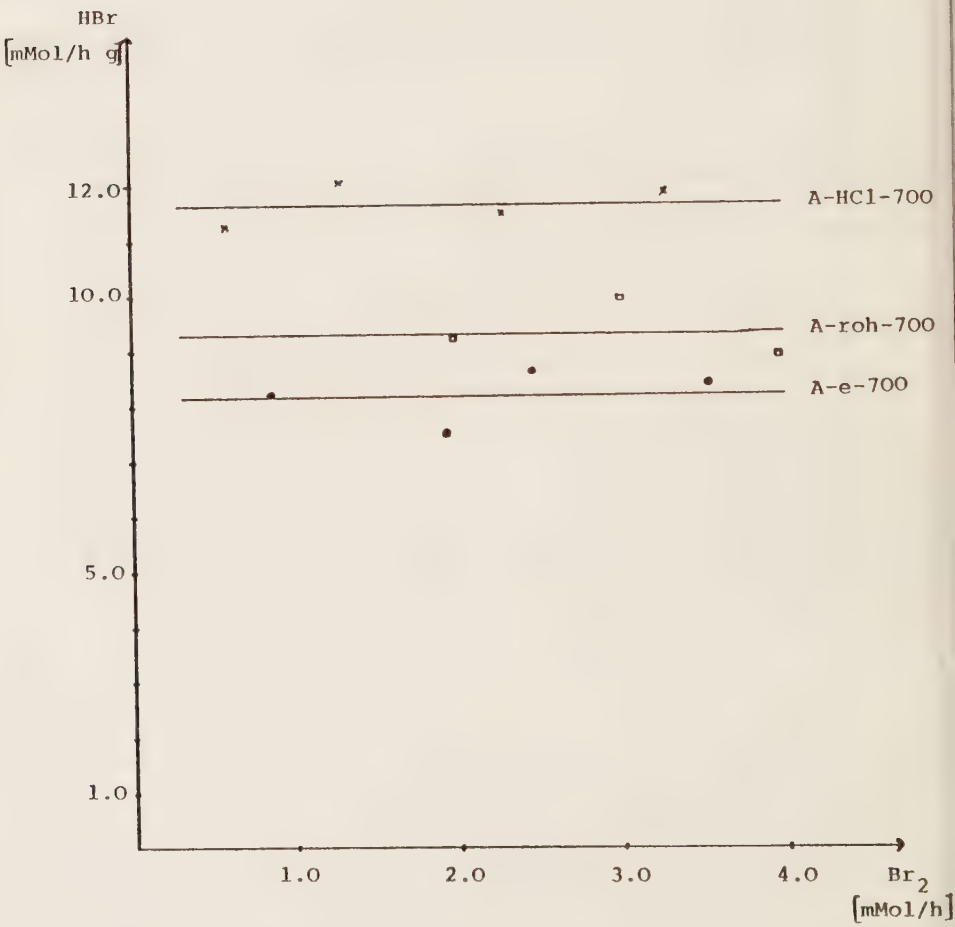
Wie auch schon bei der Oxidation von schwefliger Säure und von Oxalsäure war die mit HCl extrahierte Probe bezogen auf die Grammeinwaage etwas aktiver als die nicht gereinigte Kohle, während Extraktion mit Xylol/Ether die Aktivität leicht senkte.

Bezogen auf die Oberflächeneinheit hatte die Extraktion mit Xylol/Ether dagegen praktisch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Reinigung mit Salzsäure steigerte auch hier die Aktivität leicht. Die Unterschiede waren aber viel kleiner als z.B. bei der SO_2-Oxidation. Berücksichtigt man den Umstand, daß die Meßergebnisse relativ schlecht reproduzierbar waren, könnten diese kleinen Unterschiede in der katalytischen Leistung pro Oberflächeneinheit auch auf Meßfehler zurückgehen.

Tab. 27 Katalytische Aktivität verschieden gereinigter Aktivkohle "Anthralur Sta" bei der Synthese von HBr aus den Elementen.
($T = 151 \pm 1\ ^{o}C$; $p_{Br_2} = 66$ mm)

Probe	spezif. Oberfläche (m^2/g)	katalytische Leistung (mMol/h g)	(mMol/m^2 h)
A-roh-700	625	9.3 ± 0.6	0.015 ± 0.001
A-e-700	540	8.2 ± 0.6	0.015 ± 0.001
A-HCl-700	725	11.7 ± 0.5	0.016 ± 0.001

Abb. 27 Kat. Leistung von Anthralur bei der HBr-Bildung in Abhängigkeit von der Probenreinigung. (T = 150 °C; p_{Br_2} = 66 mm)



Die relativ große Streuung der Meßwerte geht vor allem auf die schlechte Temperaturkonstanz während der Messung zurück, die wiederum aus der bei der Reaktion freiwerdenden Bildungsenergie resultieren dürfte.

II. 5.4.3 Einfluß der Probendotierung

Nach den bisherigen Vorstellungen über den Reaktionsablauf ist ein wesentlicher Schritt bei der HBr-Bildung die Übertragung von Elektronendichte vom Kohlenstoff auf adsorbiertes Brom. ($Br_2 + e^- \rightarrow Br_2^-$)

Stumpp und Rüdorff (72) untersuchten die HBr-Bildung an Graphit-Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen. Diese Verbindungen sind nach Hennig (102) Halbleiter vom p-Typ. Die Einlagerung soll mit einem Elektronenübergang aus dem Valenzband des Graphits zu den Metallionen verbunden sein. Für die HBr-Bildung nach obigem Mechanismus bedeutet eine Erniedrigung der Elektronendichte im Graphit natürlich eine Erschwernis. Tatsächlich fanden Stumpp und Rüdorff eine Erhöhung der Aktivierungsenergie mit dieser Einlagerungsverbindung, verglichen mit der Aktivierungsenergie bei reinem Graphit (72).
Umgekehrt sollte eine Erhöhung der Elektronendichte im Graphit die Bildung von Br_2^- erleichtern (vgl. II. 3.3.9). In Übereinstimmung damit ergab sich für Corax 3, graphitiert, bei 200 °C mit Kaliumdampf behandelt und anschließend bei 500 °C im Hochvakuum thermisch zersetzt ("Residue-compound"), eine höhere Bromwasserstoffbildungsgeschwindigkeit als für den nicht dotierten Ruß.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit war mit dieser Probe auch bereits bei der Oxidation schwefliger Säure beobachtet worden.

Tab. 28 Katalytische Aktivität von "Corax 3, graph." bei der HBr-Bildung vor und nach Dotieren mit Kalium ($T = 150$ °C; $p_{Br_2} = 66$ mm)

K-Gehalt	kat. Leistung (mMol/h g)	(mMol/h m^2)
-	0.22	0.0033
2.56 Gew. % ($\cong C_{124}K$)	0.285	0.0043

II. 5.4.4 Aktivität von CoTAA, auf Kohlenstoffträgern adsorbiert.

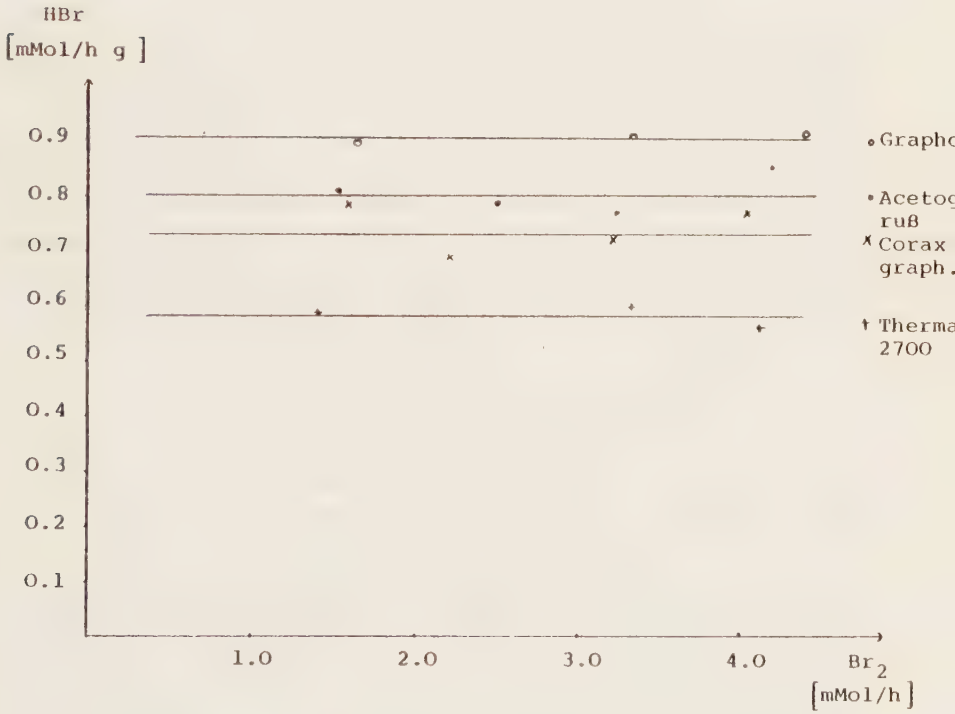
Die Darstellung dieser Proben wurde bereits an anderer Stelle (II. 3.3.7) beschrieben. Bei allen Proben wird nach dem Aufbringen von CoTAA eine größere Aktivität gefunden, am deutlichsten ist der Anstieg bei Acetogenruß, der unbehandelt nahezu inaktiv war. Bei einem Vergleich der katalytischen Wirksamkeit ergab sich praktisch die gleiche Abstufung wie auch schon bei den untersuchten Oxidationsreaktionen (Ausnahme: Graphon und Acetogenruß tauschen bei der Oxidation von SO_2 die Plätze).

Innerhalb der normalen Meßdauer von 8 Stunden (bei Einrechnen der Zeit zur Sättigung der Kohlenstoffe mit Brom höchstens 24 h) blieb die katalytische Aktivität unverändert, d.h. während dieser Zeitspanne ist der Co-Komplex offenbar stabil gegen Br_2 und HBr. In einem Fall blieb die Probe ca. 100 h in Kontakt mit Br_2/HBr. Jetzt war eine Abnahme der katalytischen Wirksamkeit auf rund die Hälfte, vermutlich bedingt durch teilweise Zerstörung des Komplexes, feststellbar.

Tab. 29 Katalytische Aktivität von auf verschiedenen Kohlenstoffen suspendiertem CoTAA bei der Bildung von HBr aus den Elementen ($T = 150\ ^{o}C$; $p_{Br_2} = 66$ mm).

Trägerkohlenstoff	spezif. Oberfläche des Trägers	kat. Leistung (mMol/g h)
Graphon	87	0.91 ± 0.02
Acetogenruß	70	0.80 ± 0.05
Corax 3, graph.	66	0.74 ± 0.05
Thermax 2700	6.6	0.58 ± 0.02

Abb. 28 Kat. Aktivität von CoTAA auf verschiedenen Kohlenstoffträgern bei der Bildung von HBr aus den Elementen (T = 150 °C; p_{Br_2} = 66 mm)



II. 5.5. Zusammenfassung

Berechnet man die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Kohlenstoffe bezogen auf die Oberflächeneinheit 1 m^2, so ergeben sich für die Bromwasserstoffbildung viel geringere Unterschiede zwischen den Rußen und der Aktivkohle "Anthralur Sta" wie bei den zuvor untersuchten Oxidationsreaktionen. Nach der Darstellung verschiedener Autoren ist die katalytische Aktivität von Kohlenstoffen mit einer reinen Oberfläche der Größe der BET-Oberfläche proportional (29, 101). Für einige nicht graphitierte Ruße fanden

Clauss, Boehm und Hofmann (101) eine etwas höhere Aktivität pro m^2 Oberfläche, was sie darauf zurückführen, daß die Oberflächenverbindungen dieser Ruße die Bromwasserstoffbildung noch stärker katalysieren als die reine Kohlenstoffoberfläche. Diese Annahme erklärt auch die größere Reaktivität der eingesetzten Aktivkohle sowie von Co3-e-600 und Co3-e-1100, deren Oberflächen ebenfalls mit Oberflächengruppen besetzt sind.

Die Aktivität von CoTAA auf verschiedenen Rußen spricht für den diskutierten Mechanismus der Adsorption von Br_2 unter teilweisem Elektronenübergang und Bildung von Br_2^-. CoTAA erwies sich nämlich auch für die Sauerstoffreduktion als außerordentlich aktiver Katalysator. Beck et al., sowie Jahnke et al. halten für diese Reaktion ebenfalls einen Elektronenübergang auf adsorbierten Sauerstoff für wahrscheinlich (84, 86). Die Steigerung der katalytischen Wirkung bei Corax 3/graph. durch Dotieren mit Kalium stimmt gut mit den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus überein.
Da die katalytische Aktivität von Rußen und Aktivkohlen vergleichbar groß ist, scheint die Bildung von Br_2^-, also der, zumindest partielle, Elektronenübergang bei beiden Kohlenstoffen gleich gut abzulaufen. Demnach sollte ein solcher Schritt auch bei den untersuchten Oxidationsreaktionen gleichermaßen leicht stattfinden ($O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^-$). Für die enormen Unterschiede in der Aktivität von Rußen und Aktivkohlen bei den Oxidationsreaktionen müssen also andere Faktoren verantwortlich sein.

Nach den experimentellen Befunden ist bei der katalysierten HBr-Bildung neben der Bromaktivierung keine Aktivierung des Wasserstoffs nötig. Bereits eine sehr schwache Adsorption von Wasserstoff reicht völlig aus, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Bei den Oxidationsreaktionen scheint dagegen die Adsorption beider Reaktionspartner gleichermaßen wichtig. Offenbar ist die Adsorption der zu oxidierenden Partner an der Aktivkohle besser möglich als an Ruß.
Eine andere Möglichkeit läge in der Annahme, daß die Reduktion von Sauerstoff nicht an der reinen Kohlenstoffoberfläche stattfindet, sondern an aktiven Zentren, die auf der Aktivkohle häufiger anzutreffen sind.

II. 6. Zersetzung von Wasserstoffperoxid

II. 6.1. Allgemeines

Der Zerfall von Wasserstoffperoxid an verschiedenen Kohlenstoffen ist eine von vielen Autoren untersuchte Reaktion (33 - 43), zu deren Mechanismus es verschiedene, zum Teil widersprüchliche, Aussagen gibt.
Großen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion besitzt der pH der Lösung. Im saueren Milieu verläuft sie erheblich langsamer als im alkalischen (42). Daneben besitzt die Größe der spezifischen Oberfläche des Katalysators sowie deren Basizität Bedeutung (41), über die Art der Einflüsse existieren jedoch allenfalls Spekulationen.
In der hier vorliegenden Arbeit wurden Aktivkohlen und ein Furnace black eingesetzt. Von Interesse war vor allem die Aktivitätsabstufung im Vergleich zu derjenigen bei den untersuchten Oxidationsreaktionen.

II. 6.2. Beschreibung der Meßapparatur

Bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid gemäß

$$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$$

entsteht Sauerstoff, seine Bildungsgeschwindigkeit läßt sich in einem geschlossenen Reaktionssystem durch den damit verbundenen Druckanstieg verfolgen.
Der Druckanstieg wurde mit einem elektronischem Differenzdruckmesser (MKS Baratron Typ 77, MKS Instruments Inc.; verwendeter Druckmeßkopf 77 H - 1000) gemessen und mit einem Potentiometerschreiber (Servogor, Metrawatt GmbH Nürnberg) aufgezeichnet.
Als Referenzdruck diente der herrschende Luftdruck. Um für Langzeitversuche Schwankungen des Referenzdruckes auszuschließen, wurde der Druckmeßkopf in diesen Fällen mit einem Glaskolben mit definiertem Druck verbunden.
Das Gesamtvolumen des Reaktionssystems wurde durch Auslitern mit Wasser ermittelt. Es betrug 0.605 l. Ein Thermostat hielt die Reaktionstemperatur auf 23.0 ^{o}C.

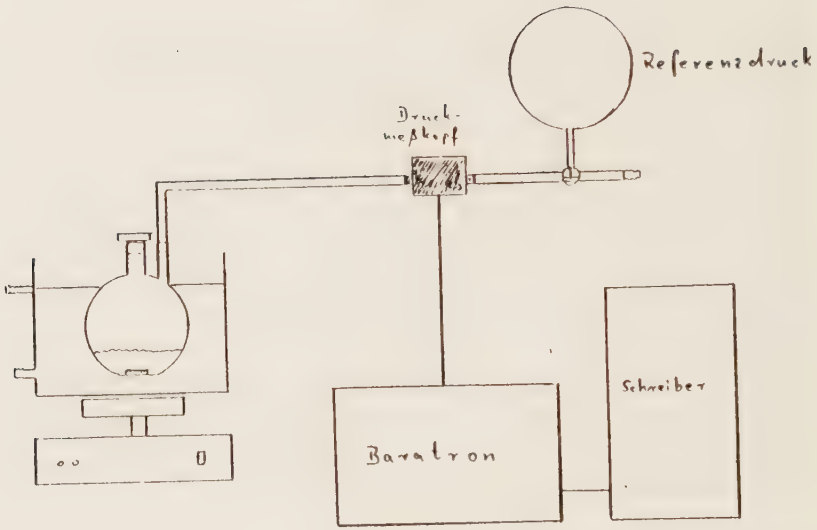


Abb. 29 Apparatur zur Bestimmung des H_2O_2 - Zerfalls.

II. 6.3. Versuchsdurchführung

Das verwendete 30 %ige Wasserstoffperoxid (Peroxid-Chemie GmbH) wurde zunächst bei einem Druck von ca. 1 Pa destilliert, um die im Handel üblichen Zusätze zu seiner Stabilisierung zu entfernen. Dabei ist darauf zu achten, daß eine kritische Konzentration des H_2O_2/H_2O Dampfgemisches mit 26 Mol % H_2O_2 nicht überschritten wird, da H_2O_2 reichere Dampfgemische explosiv sind (103). Deshalb wurde während der Destillation der Rückstand von Zeit zu Zeit mit tridestilliertem Wasser verdünnt.

Die Schliffverbindungen der Destillationsapparatur waren mit Teflonmanschetten abgedichtet. Um Zersetzung durch Licht auszuschließen, war die Apparatur mit Aluminiumfolie umwickelt. Da nach (103) natronreiche Gläser die Zersetzung von H_2O_2 fördern, wurde als Vorlage ein Kolben aus Borsilicatglas (Solidex, 3 %

Na_2O) verwendet. Große Sorgfalt erforderte die Reinigung der Glasgeräte. Sie wurden zunächst mit Waschmitteln (z.B. Extran) und anschließend mit konz. Salpetersäure gespült und zuletzt mit tridest. Wasser ausgekocht.
Zur Überprüfung der Stabilität des erhaltenen H_2O_2 wurde das Destillat 3 Tage unter Lichtausschluß in einem Glaskolben aufbewahrt. Es trat kein merklicher Zerfall auf, wie durch Titration mit eingestellter $KMnO_4$-Lsg. nachgewiesen wurde.

Um für die später durchgeführte katalytische Zersetzung eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, den pH durch Zugabe von NaOH (p.a. Merck) anzuheben. Dabei zeigte sich, daß der Blindzerfall bei pH > 9 bereits recht deutlich war.
In einer Reihe von Vorversuchen wurden als günstigste Standardbedingungen für die Konzentration der H_2O_2 - Lösung 1.05 Mol/l, für den pH-Wert 8.0 festgelegt. Die Einstellung der gewünschten Konzentration erfolgte durch Verdünnung des Destillats mit tridest. Wasser in einem 3 l fassenden Vorratsgefäß aus Polyäthylen. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte durch Titration mit 0.1 n $KMnO_4$-Lösung, die Messung des pH mit einem pH-Meter (pHM 26, Radiometer Kopenhagen) und einem gegen eine Pufferlösung geeichtem Glas-Kalomel-Elektrodenpaar.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurden 50 ml H_2O_2-Lösung in das Reaktionsgefäß einpipettiert. Der Kohlenstoff befand sich zunächst in einem kleinen Quarzglasschiffchen, das bis zum erfolgten Temperaturausgleich auf der Lösung schwamm und erst dann durch kurzes Umschütteln zum Kentern gebracht wurde. Ab diesem Zeitpunkt setzte die Zersetzungsreaktion ein. Ein Magnetrührer sorgte für die gleichmäßige Verteilung der zugegebenen Probe.

II. 6.4. Meßergebnisse

II. 6.4.1. Theoretische Grundlagen

Zur Auswertung der Meßergebnisse mußte eine Beziehung zwischen der auftretenden Druckerhöhung und der Konzentrationsänderung des H_2O_2 hergestellt werden.
Das Molvolumen V_m^o eines idealen Gases beträgt unter Standardbedingungen (p_o = 760 mm Hg, T_o = 273 K) 22.4 l.
Für eine Temperatur T_1 und den herrschenden Luftdruck p_L ergibt sich das Molvolumen V_m zu

$$V_m = \frac{22.4 \times 760 \times T_1}{273 \times p_L}$$

Das im Reaktionssystem zur Verfügung stehende freie Gasvolumen V_f ist gleich dem Gesamtvolumen V (durch Eichung ermittelt zu 0.605 l) minus dem Volumen der eingesetzten Menge H_2O_2 (= V_L)

$$V_f = 0.605 - V_L$$

Die Anzahl n der Mole Gas im freien Volumen

$$n = \frac{V_f}{V_m}$$

Der Druck ist der Teilchenzahl proportional, d.h. einer Druckerhöhung von 1 Torr (= 1.33×10^{-2} Pa) entspricht $\frac{n}{p_L}$ gebildete Mole O_2.
Nach der Reaktionsgleichung $2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$
ist die Zahl der zerfallenden Mole H_2O_2 pro Druckerhöhung um 1 Torr

$$n_{H_2O_2} = \frac{2n}{p_L}$$

Für die Zahl der insgesamt zerfallenden Mole H_2O_2 ergibt sich

$$n_{H_2O_2,ges.} = \frac{2 \times V_f \times 273}{22.4 \times 760 \times T_1} \times \Delta p$$

Bei den herrschenden Versuchsbedingungen mit V_f = 0.555 l und T_1 = 296 K erhält man

$$n_{H_2O_2,ges.} = 6.014 \times 10^{-5} \times \Delta p \quad (Mol)$$

Die Übereinstimmung der damit berechneten H_2O_2-Konzentrationen mit den durch Titration mit eingestellter $KMnO_4$-Lösung ermittelten Werten war recht zufriedenstellend. Die Abweichungen lagen bei 1 - 3 %, wobei die experimentell gefundenen Werte immer etwas kleiner waren. Dieser Effekt wurde auf einen Blindzerfall beim Pipettieren zurückgeführt, bei dem häufig eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war.
Die auftretende Änderung der H_2O_2-Konzentration gehorchte weder dem zu erwartenden Verlauf für die Änderung bei einer Reaktion nullter, erster noch dem für eine Reaktion zweiter Ordnung, wie durch Einsetzen der Konzentrationen in die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen gezeigt werden konnte.

Dieses Ergebnis stimmt mit Literaturangaben überein (103), wonach durch einen möglichen Abbau der katalytisch aktiven Zentren die Zerfallsrate allmählich abnimmt. Außerdem ergaben eigene Versuche (vgl. II. 3.3.4), daß die Oberfläche von Anthralur durch Behandlung mit H_2O_2 oxidiert wird, so daß eine Reaktion ganzzahliger Ordnung auch nicht zu erwarten ist.
Da die Abnahme der H_2O_2-Konzentration der gebildeten Menge Sauerstoff und damit dem Sauerstoffdruck proportional ist, wird in den nachfolgenden Tabellen die nach einer bestimmten Zeit auftretende Druckzunahme angegeben. Die Löslichkeit von Sauerstoff in H_2O ist unter den gewählten Bedingungen so klein (103), daß sie sich bei der Berechnung der Konzentration des H_2O_2 aus der Druckzunahme erst in der 4. Kommastelle auswirken würde.

Ein günstiger Meßbereich konnte für eine Reaktionsdauer von t = 4 Minuten gewählt werden. Bei einigen Proben wurden zusätzlich die Druckdifferenzen nach längeren Reaktionszeiten eingesetzt. Die Verhältniswerte der Zerfallsgeschwindigkeiten änderten sich dabei nicht.

Die hier angewandte Methode bietet so die Möglichkeit, vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatoren rasch und ohne mathematischen Aufwand durchzuführen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war im allgemeinen recht zufriedenstellend. Abweichungen resultieren vor allem aus kleinen Schwankungen in den Schreiberkurven bei der Druckaufzeichnung. Der daraus resultierende Fehler beträgt im ungünstigsten Fall (bei relativ inaktiven Proben) etwa 7 %, liegt jedoch normalerweise bei etwa 3 % bzw. sogar darunter.

II. 6.4.2. Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe.

Zur Durchführung dieser Messungen wurden jeweils 23 mg Kohlenstoff eingesetzt.

Tab. 30 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Kohlenstoffe beim Zerfall von H_2O_2. Angegeben ist die Druckzunahme Δ p (mbar) infolge des gebildeten O_2 nach einer Reaktionszeit von 4 Minuten. (c^o = 1.05 Mol/l, T = 23 ^oC, pH 8.0, Einwaage je 23 mg Kohlenstoff)

Probe	Δ p (mbar)
A-roh-300	20.51
A-e-300	16.80
N-e-300	6.24
Co3-e-600	0.66
Zuckerkohle ZK 21	1.07

In Abbildung 30 ist anhand einiger Beispiele der Verlauf der erhaltenen Meßkurven dargestellt.

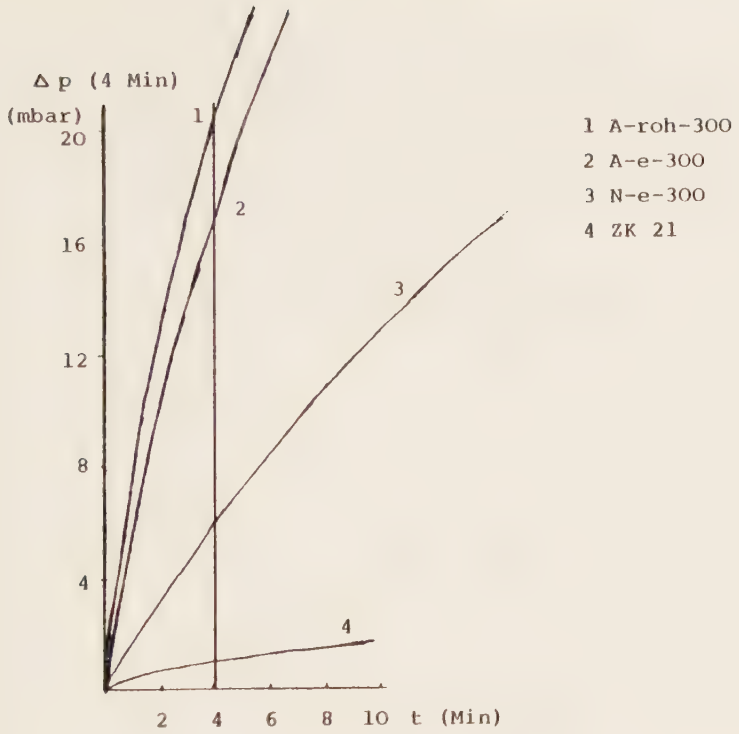


Abb. 30 Druckzunahme beim Zerfall von H_2O_2 durch den gebildeten O_2.

Wie bei allen anderen untersuchten Reaktionen erwies sich auch hier "Anthralur Sta" als besonders aktiv.

II. 6.4.3. Einfluß der Vorbehandlungstemperatur

Die früher gefundene Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Temperaturbehandlung zeigte sich auch bei dieser Reaktion, und zwar lag das Aktivitätsmaximum für Anthralur wiederum bei einer Vorbehandlungstemperatur von 700 ^{o}C, für Corax 3 bei 1100 ^{o}C.

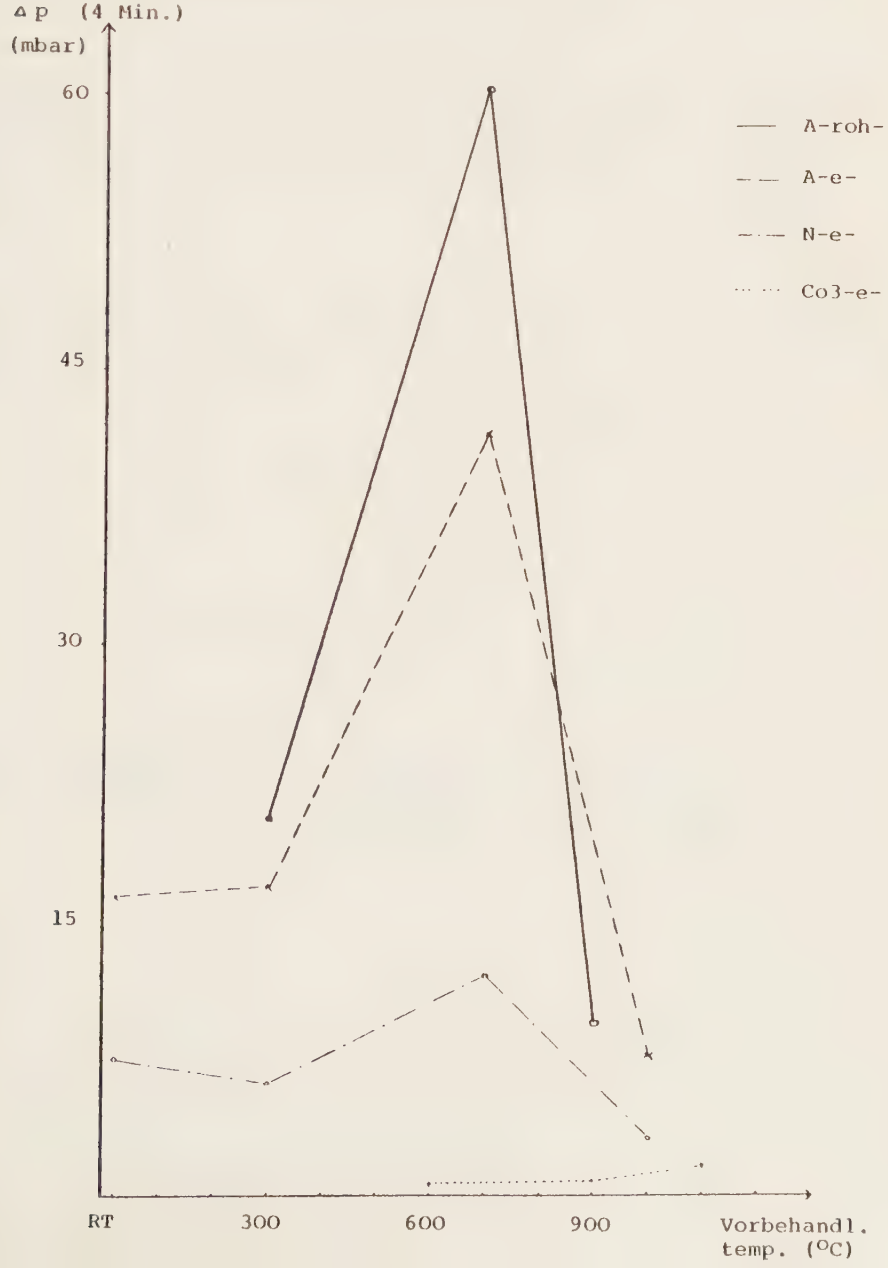
Tabelle 31 faßt die Ergebnisse zusammen. Aus ihr geht außerdem hervor, daß die Aktivität von nicht weiter vorgereinigtem Anthralur (A-roh-T) etwas höher ist als die der mit Xylol/Ether extrahierten Probe, ein ebenfalls schon bei anderen Reaktionen aufgetretener Effekt.

Tab. 31 Aktivität verschiedener Kohlenstoffe beim H_2O_2-Zerfall in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung der Proben. Angegeben ist die Druckzunahme Δp (mbar) durch den gebildeten Sauerstoff nach einer Reaktionszeit t = 4 Min., (c^o = 1.05 Mol/l, T = 23 °C, pH 8.0, Einwaage je 23 mg Kohlenstoff).

Probe	Vorbehandlungstemp. (°C)	Δp (mbar)
A-roh-	300	20.51
	700	60.38
	900	9.34
A-e-	RT	16.30
	300	16.80
	700	41.42
	1000	7.70
N-e-	RT	7.70
	300	6.24
	700	12.00
	1000	3.43
Corax 3-e-	600	0.66
	900	0.87
	1100	1.73

In der nachfolgenden Abbildung 31 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt.

Abb. 31 Katalyt. Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Zersetzung von H_2O_2 in Abhängigkeit von ihrer thermischen Vorbehandlung. (c^O = 1.05 Mol/l; T = 23 ^oC; pH 8.0).



II. 6.4.4. pH-Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit

Nach Nelson et al. (42) besitzt der H_2O_2-Zerfall im alkalischen Medium einen anderen Mechanismus als im saueren, darüberhinaus erfolgt er im saueren erheblich langsamer.

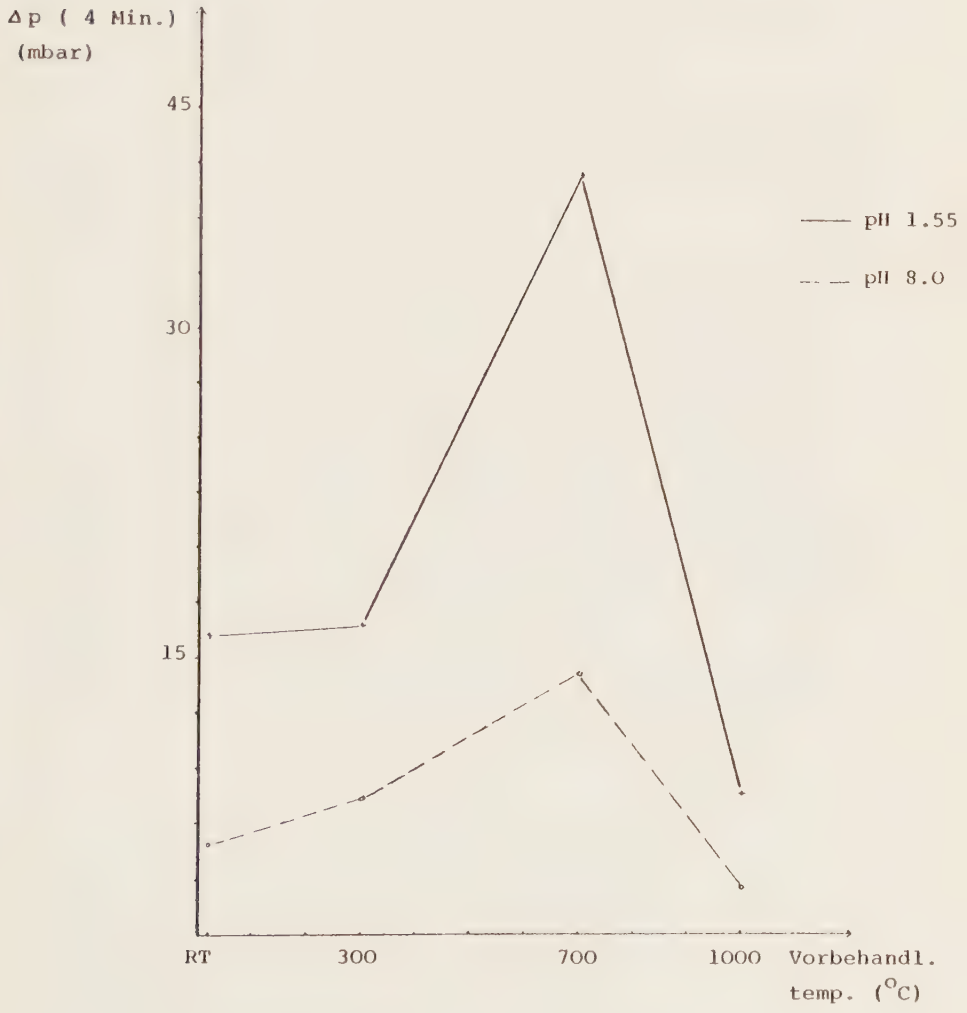
Da die in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsreaktionen im saueren Milieu erfolgten, wurde am Beispiel von A-e-T überprüft, ob neben der Zerfallsgeschwindigkeit von H_2O_2 auch die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit bei Änderung des pH-Wertes beeinflußt wurde.

Tab. 32 Einfluß des pH-Wertes auf die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2O_2 an A-e-T. Angegeben ist die Druckzunahme Δp (mbar) durch den gebildeten Sauerstoff nach einer Reaktionszeit t = 4 Min. (c^o = 1.05 Mol/l, T = 23 ^oC, Einwaage je 23 mg Kohlenstoff).

Probe	Δp (mbar)	
	pH 1.55	pH 8.0
A-e-RT	4.91	16.30
A-e-300	7.37	16.80
A-e-700	14.16	41.42
A-e-1000	2.67	7.70

Während also die Zerfallsgeschwindigkeit beim Wechsel von pH 8.0 auf pH 1.55 etwa auf den dritten Teil zurückgeht, bleibt die Aktivitätsabstufung davon unberührt.

Abb. 32 Einfluß des pH-Wertes auf die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2O_2 an A-e-T. (c^O = 1.05 Mol/l, T = 23 ^OC)



II. 6.5. Zusammenfassung

Die beobachtete Abnahme der Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionsdauer könnte darauf zurückgehen, daß katalytisch aktive Zentren auf der Kohlenstoffoberfläche zerstört oder blockiert werden.
In einem Langzeitversuch über 3 Tage wurde die Vollständigkeit des Zerfalls untersucht. Der Reaktionskolben war dabei nicht verschlossen. An 23 mg Anthralur zerfielen in dieser Zeit etwa 39 mMol H_2O_2 (= 80 % der eingesetzten Menge).

Eine Korrelation der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Zahl der saueren oder basischen Oberflächengruppen war nicht möglich. Direkte Proportionalität ergab sich dagegen zur eingesetzten Katalysatormenge.
Die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert konnte bestätigt werden.

Durch Temperaturbehandlung des eingesetzten Kohlenstoffs konnte dessen Aktivität beeinflußt werden. Dabei zeigte sich, daß das Aktivitätsmaximum bei den gleichen Temperaturen auftrat, bei denen auch die für die anderen untersuchten Reaktionen wirksamsten Katalysatoren entstanden waren. Das wiederum könnte bedeuten, daß all diesen Reaktionen ein wesentlicher Teilschritt gemeinsam ist, möglicherweise der Austausch von Elektronen zwischen Substrat und Katalysator. Ein solcher Elektronenaustauschprozess wird von Goßner beim katalytischen Zerfall von H_2O_2 an Metalloberflächen postuliert (104).

III. Gesamtzusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurde versucht, die katalytische Aktivität von Rußen und Aktivkohlen für verschiedene Redoxreaktionen durch unterschiedliche Probenvorbehandlung zu beeinflussen. Es wurden u.a. die Auswirkungen der Probenreinigung, der thermischen Vorbehandlung sowie einer Oberflächenveränderung durch Adsorption von Fremdstoffen untersucht.

Als Musterreaktionen dienten die Oxidation von verdünnter wässriger schwefliger Säure und Oxalsäure, die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen und der Zerfall von Wasserstoffperoxid.

1. Oxidation wässriger schwefliger Säure

a. Aktivkohlen sind besser geeignet als Ruße, ihre Aktivität liegt, bezogen auf die Grammeinwaage, um den Faktor 50 - 100 höher. Sehr aktiv sind auch einige Metallchelatkomplexe, die auf Rußen adsorbiert worden waren.

b. Reinigung der Probenoberfläche durch Extraktion mit Xylol/Ether verringert, mit konz. HCl steigert die Aktivität im Vergleich zum Rohprodukt etwas. Eine drastische Erniedrigung ergibt sich für die kombinierte Reinigung zuerst mit Xylol/Ether und dann mit konz. HCl.

   XPS-Spektren von Anthralur zeigen, daß sich bei der Extraktion mit Xylol/Ether eine Änderung im Bindungszustand des Stickstoff auf der Kohlenstoffoberfläche ergibt. Eine Reduzierung der Stickstoffmenge konnte durch eine chemische Analyse jedoch nicht festgestellt werden. Die spezifische Oberfläche wird etwas kleiner. Durch Extraktion mit Salzsäure ändert sich nichts am Stickstoffpeak des XPS-Spektrums, die spezifische Oberfläche vergrößert sich durch diese Behandlung. Die kombinierte Extraktion liefert eine kleinere Oberfläche mit geändertem Stickstoffpeak.

c. Temperaturbehandlung der Kohlenstoffe im Hochvakuum oder unter Inertgas hat großen Einfluß, sofern die Proben auch im Ursprungszustand katalytische Wirksamkeit zeigen. Für Aktivkohlen be-

trägt die günstigste Vorbehandlungstemperatur 700-800 ^{o}C, für Ruße etwa 1100 ^{o}C. Die Änderung der Aktivität könnte auf eine Änderung der Oberflächenstruktur zurückzuführen sein. Auffällig ist der starke Aktivitätsverlust bei den bei 1000 ^{o}C getemperten und nicht mit HCl extrahierten Proben.

d. An der Probenoberfläche adsorbierte Fremdstoffe verkleinern die Aktivität. Das gilt für das Blockieren der saueren bzw. der basischen Oberflächengruppen durch Schütteln mit NaOH bzw. HCl (0.05n) ebenso wie für den Einsatz der Probe als Katalysator, wobei im Verlauf der Reaktion SO_4^{2-}-Ionen adsorbiert werden.
Eine geringere Oxidationsgeschwindigkeit wird auch gefunden, wenn die Reaktion in Gegenwart adsorbierbarer Stoffe (Benzol, Phenol, Zucker, Elektrolyte, etc.) durchgeführt wird. Eine Sonderstellung nimmt hierbei das NO_3^--Ion ein, das bereits in sehr kleiner Konzentration stark verzögernd wirkt. Untersuchungen der Probenoberfläche des verwendeten Anthralurpräparates mit XPS zeigen eine Veränderung im Bindungszustand von Stickstoff, und zwar ändert der Peak, der einem pyridinartig gebundenem Stickstoff zugeordnet wird, seine Lage. Andere adsorbierte Ionen zeigen diese spezifische Wechselwirkung nicht. Da ihr Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich kleiner ist, muß der pyridinartig gebundene Stickstoff besonders aktivitätssteigernd wirken.

e. Absenken des pH-Wertes durch Zugabe starker Säuren verschlechtert die Reproduzierbarkeit der Messungen, hat aber keine eindeutige Aktivitätsänderung zur Folge. In einigen Fällen wird eine leichte Vergrößerung, in anderen ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

f. Anheben des Fermi-Niveaus eines graphitierten Furnace black oder von Reinstgraphit steigert die katalytische Aktivität und liefert somit einen Hinweis für die Richtigkeit der Annahme, daß ein wesentlicher Teilschritt der Reaktion in der Übertragung eines Elektrons vom Katalysator auf ein adsorbiertes Ion oder Molekül zu sehen ist.

Folgendes Schema wäre denkbar:

$$O_{2\ ads.} \xrightarrow{+\ e^-} O^-_{2\ ads.} \xrightarrow{+\ e^-} 2\ O^-_{ads.}$$

$$O^-_{ads.} + HSO^-_{3\ ads.} \xrightarrow{-\ e^-} HSO^-_{4\ ads.}$$

2. Oxidation von Oxalsäure

a. Alle untersuchten Ruße sind inaktiv, von den Aktivkohlen eignet sich am besten "Anthralur Sta". Im Vergleich mit der Oxidation schwefliger Säure erfolgt die Oxalsäureoxidation mit einer um den Faktor 0.05 - 0.1 kleineren Geschwindigkeit. Mit den sehr aktiven Metallchelatkomplexen sind die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten etwas kleiner.

b. Die Reinigung der Probenoberfläche erniedrigt die Oxidationsgeschwindigkeit leicht. Ausnahmen sind die mit HCl und mit Xylol/Ether und HCl extrahierten und anschließend bei hohen Temperaturen getemperten Präparate. Hier steigt die Aktivität im Vergleich mit der des Rohproduktes sogar deutlich an. Als Ursache wird eine mit HCl zu entfernende Verunreinigung angesehen, die sich beim Tempern bei hohen Temperaturen zersetzt und in dieser Form die Reaktion inhibiert. Auffallend ist, daß die Proben nach der kombinierten Reinigungsmethode im Vergleich mit dem Rohprodukt bei der Oxalsäureoxidation viel aktiver sind als bei der Oxidation von schwefliger Säure.

c. Der günstigste Temperaturbereich für die thermische Vorbehandlung liegt wiederum bei 700 - 800 ^{o}C.

d. Extraktion mit konz. HCl reduziert die Zahl der basischen Oberflächengruppen auf etwa die Hälfte. An der Probenoberfläche bleibt weniger Oxalsäure adsorbiert, der oxidierte Anteil steigt: die Reaktion verläuft vollständiger.

e. Durch Adsorption von Fremdstoffen verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Abnahme der an der Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Oxalsäuremenge mit zunehmender Salzkonzentration deutet auf Konkurrenzadsorption hin.

Das NO_3^--Ion besitzt auch hier bereits in kleinen Mengen einen besonders großen Einfluß, der für eine spezifische Vergiftung spricht.

f. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Oxalsäurekonzentration. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei einer Konzentration von etwa 2 mMol/l, der pH dieser Lösung beträgt 2.6. Höhere und niedrigere Konzentrationen verkleinern die Oxidationsgeschwindigkeit. Für diese ist sowohl die Konzentration der Oxalationen wie die der Protonen entscheidend. Die Protonenkonzentration beeinflußt bei kleiner Oxalsäurekonzentration anscheinend den Katalysator mehr, bei großer Oxalsäurekonzentration dagegen vor allem die Oxalationenkonzentration. Diese nimmt in Folge der verringerten Dissoziation ab, es kommt zu einer langsameren Reaktion.

   Absenken des pH auf 1.5 und darunter durch Zugabe starker Mineralsäuren hemmt die Reaktion deutlich, Anheben des pH auf über 5.5 unterbindet die Reaktion ganz.

g. Die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Anthralurpräparate liegen zwischen 25 und 61 kJ/Mol.

h. Ein möglicher Reaktionsablauf könnte so aussehen:
   Primär erfolgt eine Adsorption von Oxalsäure am Kohlenstoff und eine Reaktion mit gleichfalls adsorbiertem Sauerstoff (evtl. O_2^-). Ein wichtiger, geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Dissoziation einer O_2-Spezies, wie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel des Sauerstoffpartialdruckes zeigt.

3. Synthese von Bromwasserstoff

a. Bezogen auf die Masseneinheit sind die Aktivkohlen um ein Vielfaches aktiver als die Ruße. Pro Flächeneinheit sind die Aktivitätsunterschiede dagegen nur relativ klein, im Gegensatz zu den untersuchten Oxidationsreaktionen. Als mögliche Erklärung käme in Betracht, daß bei der Bildung von HBr neben der Bromaktivierung keine Aktivierung von Wasserstoff erforderlich ist, während bei den Oxidationsreaktionen beide Reaktionspartner adsorbiert sein müssen.

b. Die Probenreinigung hat auf die Ausbeute an HBr pro Flächeneinheit keinen Einfluß.

c. Adsorption von CoTAA auf verschiedenen Kohlenstoffen steigert deren Aktivität beträchtlich. Der Metallchelatkomplex ist also auch für diese Reaktion aktiv. Seine Stabilität ist für die Dauer der Messung ausreichend groß.

d. Dotieren von graphitiertem Corax 3 mit Kalium, und damit ein Anheben des Fermi-Niveaus, erhöht die Aktivität. Das steht in Einklang mit dem angenommenen Mechanismus, nach dem primär ein Elektron auf ein adsorbiertes Brommolekül unter Bildung von Br_2^- übertragen wird.

4. Zerfall von Wasserstoffperoxid

a. Die aktivste aller untersuchten Proben ist auch hier "Anthralur Sta". Die Zerfallsgeschwindigkeit ist der Katalysatormenge proportional.

b. Probenreinigung durch Extraktion mit Xylol/Ether senkt die Aktivität leicht ab.

c. Durch Temperaturbehandlung läßt sich die Wirksamkeit beeinflussen. Die wirksamste Aktivkohle entsteht bei 700 ^{o}C, während der Ruß Corax 3 etwa 1100 ^{o}C benötigt.

d. Erniedrigung des pH-Wertes verlangsamt die Reaktion stark.

e. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, was auf eine Zerstörung bzw. ein Blockieren der aktiven Zentren zurückgeführt wird.

Alle untersuchten Reaktionen besitzen als wesentlichen Teilschritt sehr wahrscheinlich den Übergang eines Elektrons vom Kohlenstoff auf ein an der Oberfläche adsorbiertes Molekül oder Ion. Anheben des Fermi-Niveaus erleichtert diesen Übergang. Tatsächlich konnten durch Dotieren einiger Proben mit Elektronendonatoren aktivere Katalysatoren erhalten werden. Gleichfalls aktivitätssteigernd ist die thermische Behandlung von Aktivkohlen und Rußen bei Temperaturen von 700 - 800 ^{o}C bzw. etwa 1100 ^{o}C.

Ein guter Katalysator sollte eine große, saubere Oberfläche besitzen, um die Adsorption der Reaktionspartner zu ermöglichen. Basische Oberflächengruppen vergrößern häufig die Konzentration der adsorbierten Stoffe, eine Proportionalität ihrer Zahl zur Aktivität ist jedoch nicht nachzuweisen, ebensowenig besteht eine solche Beziehung zur Zahl der saueren Oberflächengruppen.

Pyridinartig gebundener Stickstoff scheint für die katalytische Aktivität besonders wichtig, durch spezifische Wechselwirkung mit adsorbierten NO_3^--Ionen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab.

IV. Anhang

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen eine Auswahl der experimentell ermittelten Meßkurven bei der Oxidation von wässriger schwefliger Säure (Abb. 1 - 14) und von Oxalsäure (Abb. 15 - 24). Aufgetragen ist jeweils die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Zeit.

Die Konzentration der schwefligen Säure betrug 1.65 mMol/l (eingesetzt wurden 500 ml Lösung), der Sauerstoffpartialdruck bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/h etwa 0.95 bar,[x] die Reaktionstemperatur 20.0 °C.

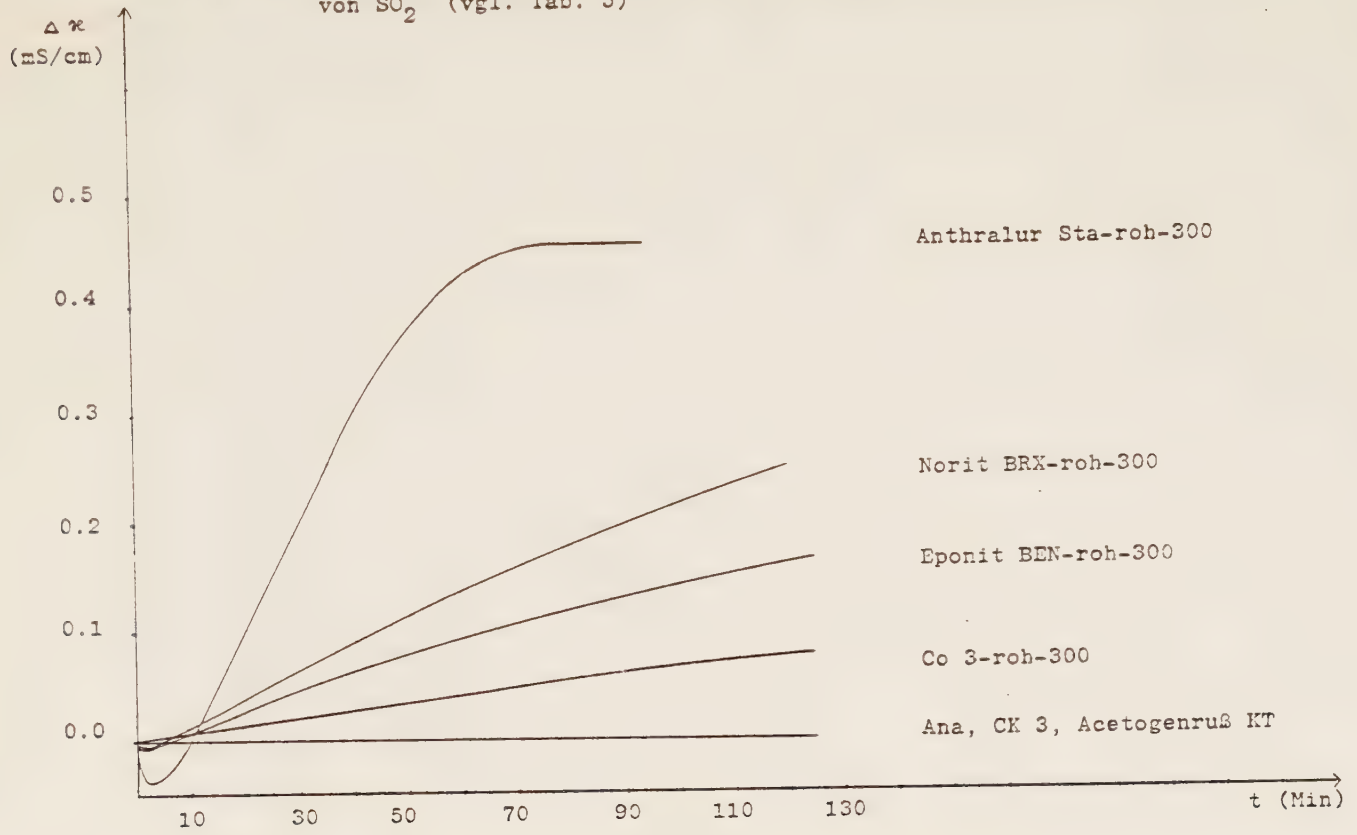
Die Anfangskonzentration der Oxalsäure lag im Normalfall bei 2.05 mMol/l (eingesetzt wurden 100 ml), die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit bei 2 l/h, wenn nicht besonders vermerkt betrug der Sauerstoffpartialdruck ca. 0.95 bar.[x] Die $Ba(OH)_2$-Lösung hatte bei Reaktionsbeginn eine Konzentration von etwa 9 - 10 mMol/l, vorgelegt wurden 100 ml. Thermostatisieren regelte die Temperatur der Oxalsäurelösung auf 20.0 °, die der $Ba(OH)_2$-Lösung auf 25.0 °C.

Die eingewogene Kohlenstoffmenge entsprach bei beiden Reaktionen, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, einer Oberfläche von 100 m^2.

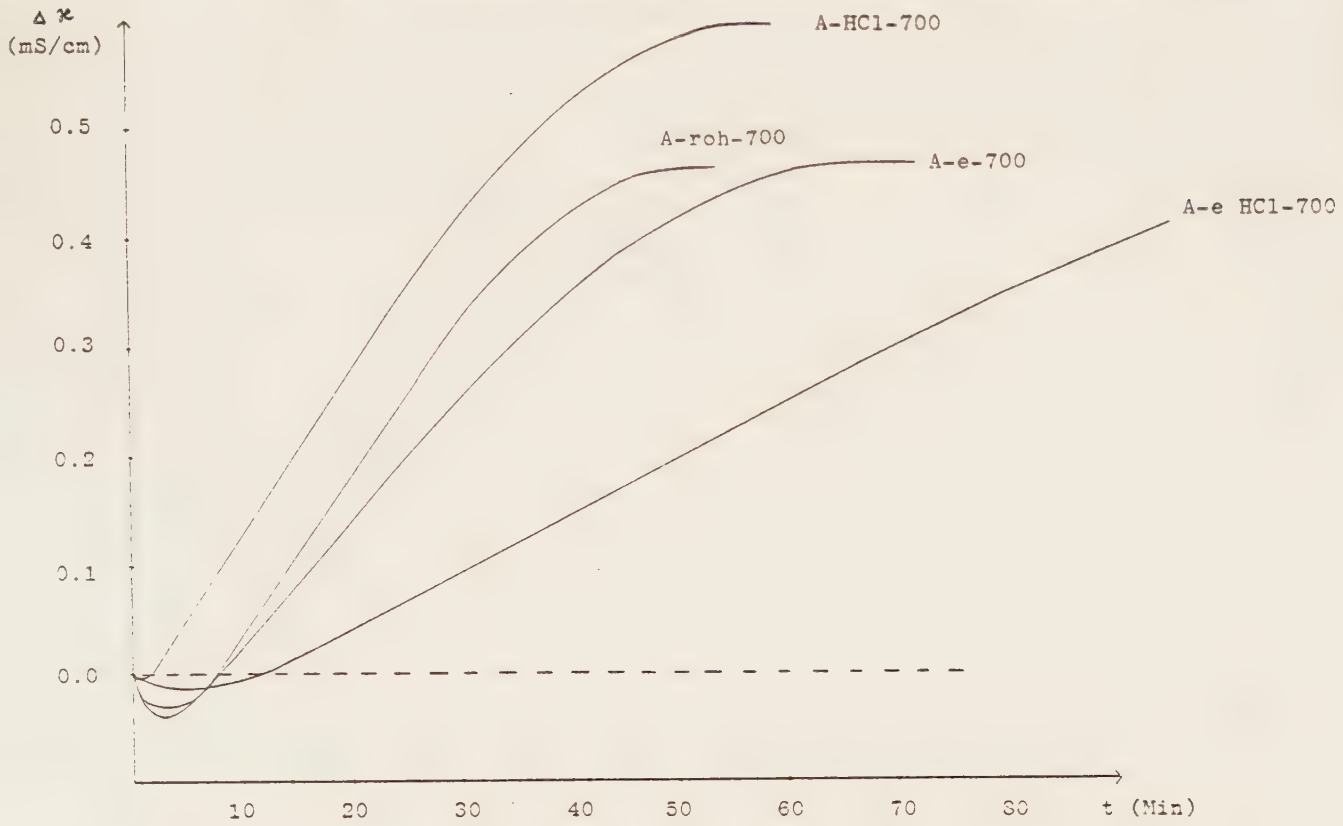
---

[x] Mittlerer Luftdruck in München

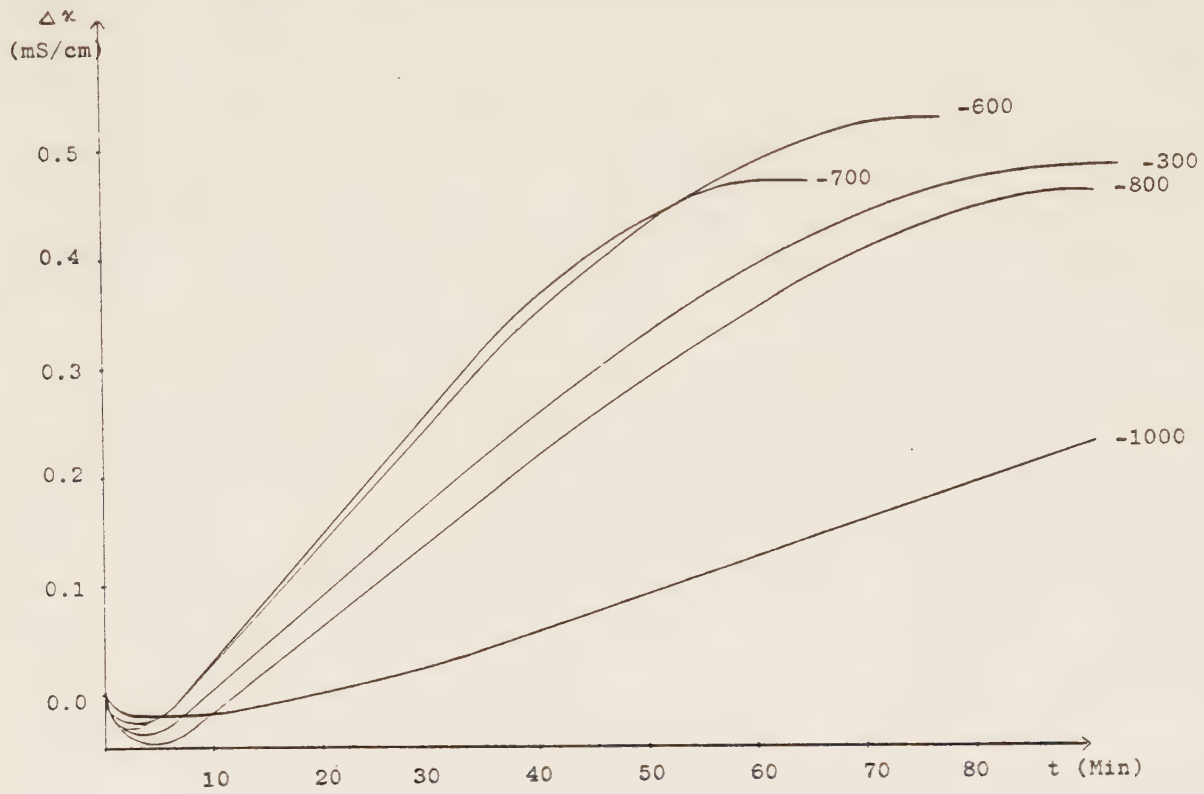
Anhang Abb. 1 Vergleich katalyt. Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxidation von SO_2 (vgl. Tab. 5)



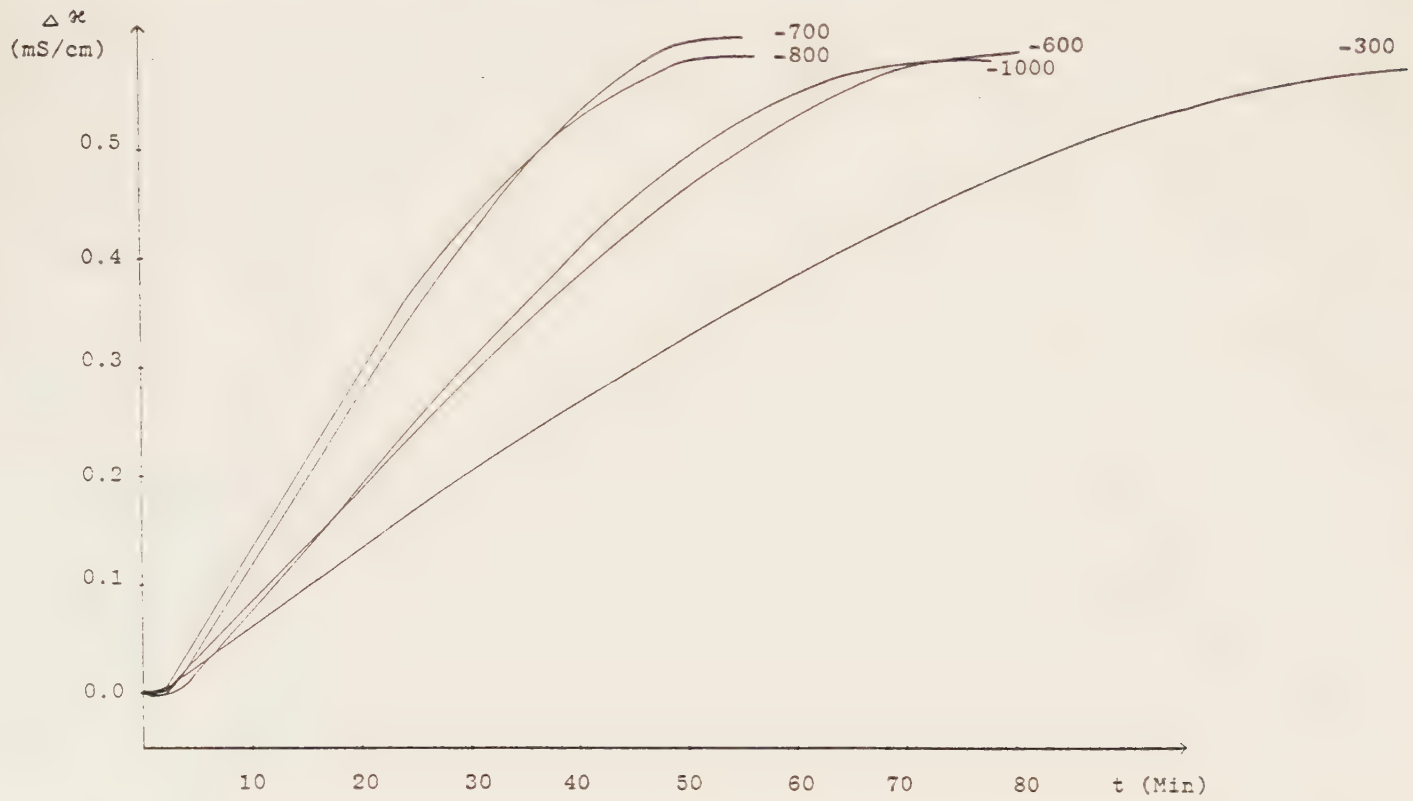
Anhang Abb. 2 Einfluß der Probenreinigung auf die katalyt. Aktivität von Anthralur Sta, bei 700 °C getempert, bei der Oxidation von SO_2 (vgl. Tab. 6).



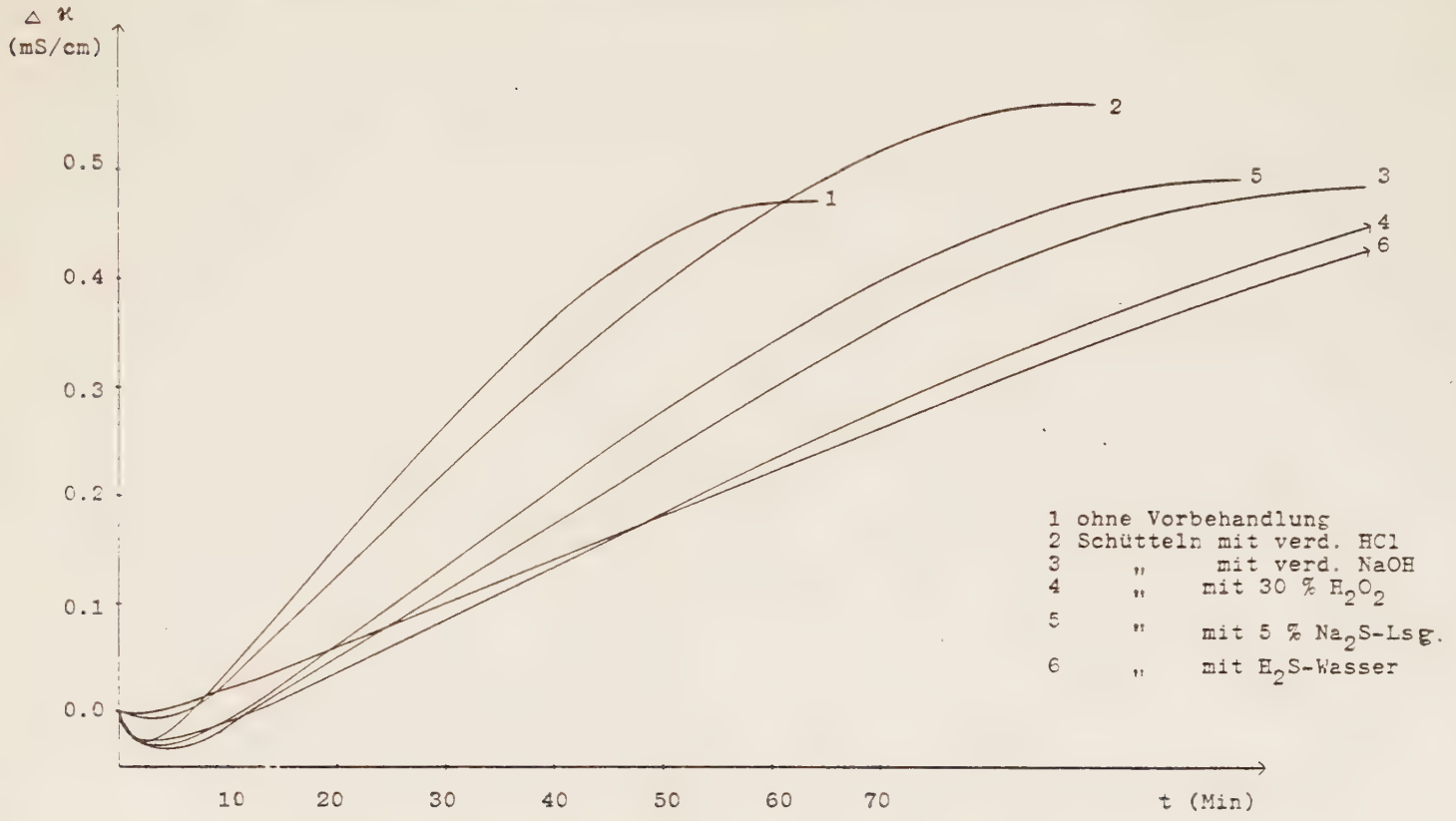
Anhang Abb. 3 Katalyt. Aktivität von A-e- bei der Oxidation von SO_2 in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung (vgl. Tab. 6).



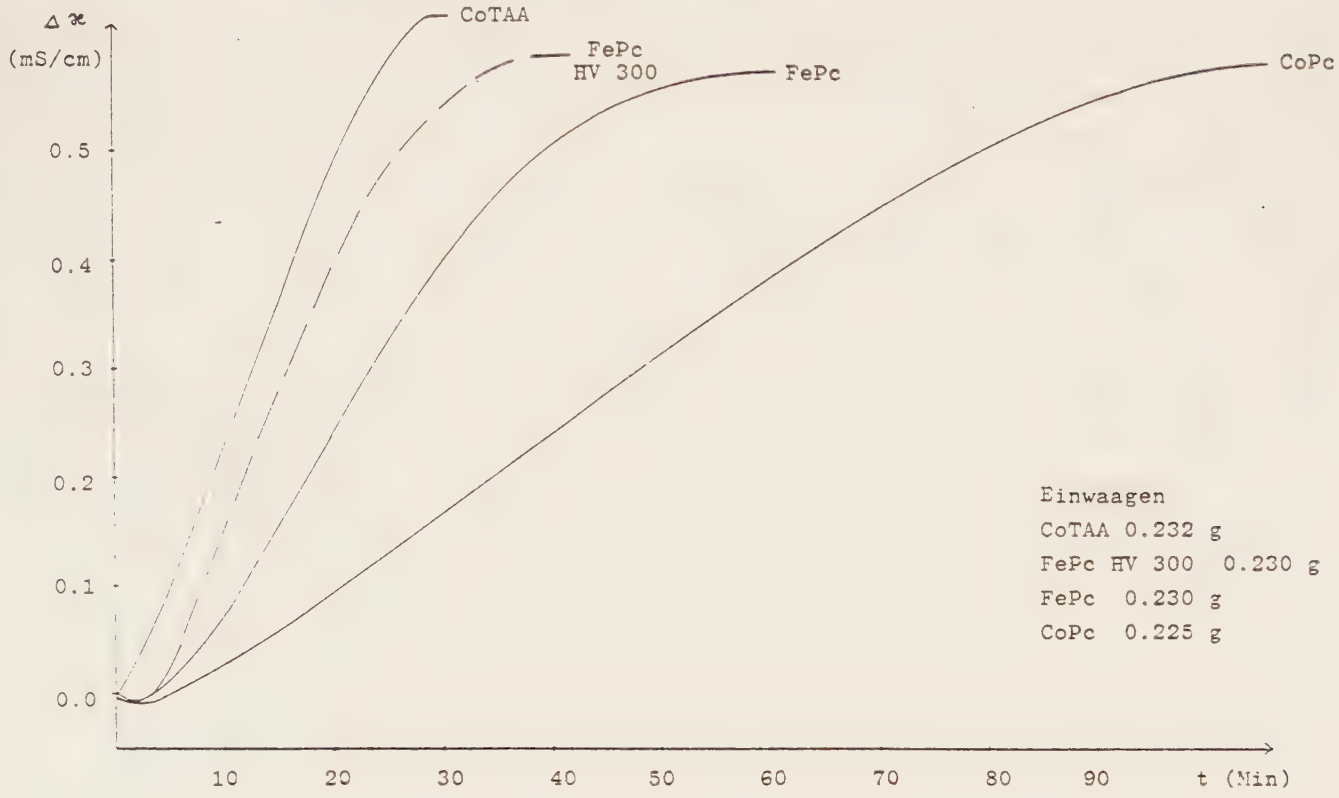
Anhang Abb. 4 Katalyt. Aktivität von A-HCl- bei der Oxidation von SO_2 in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung (vgl. Tab. 6).



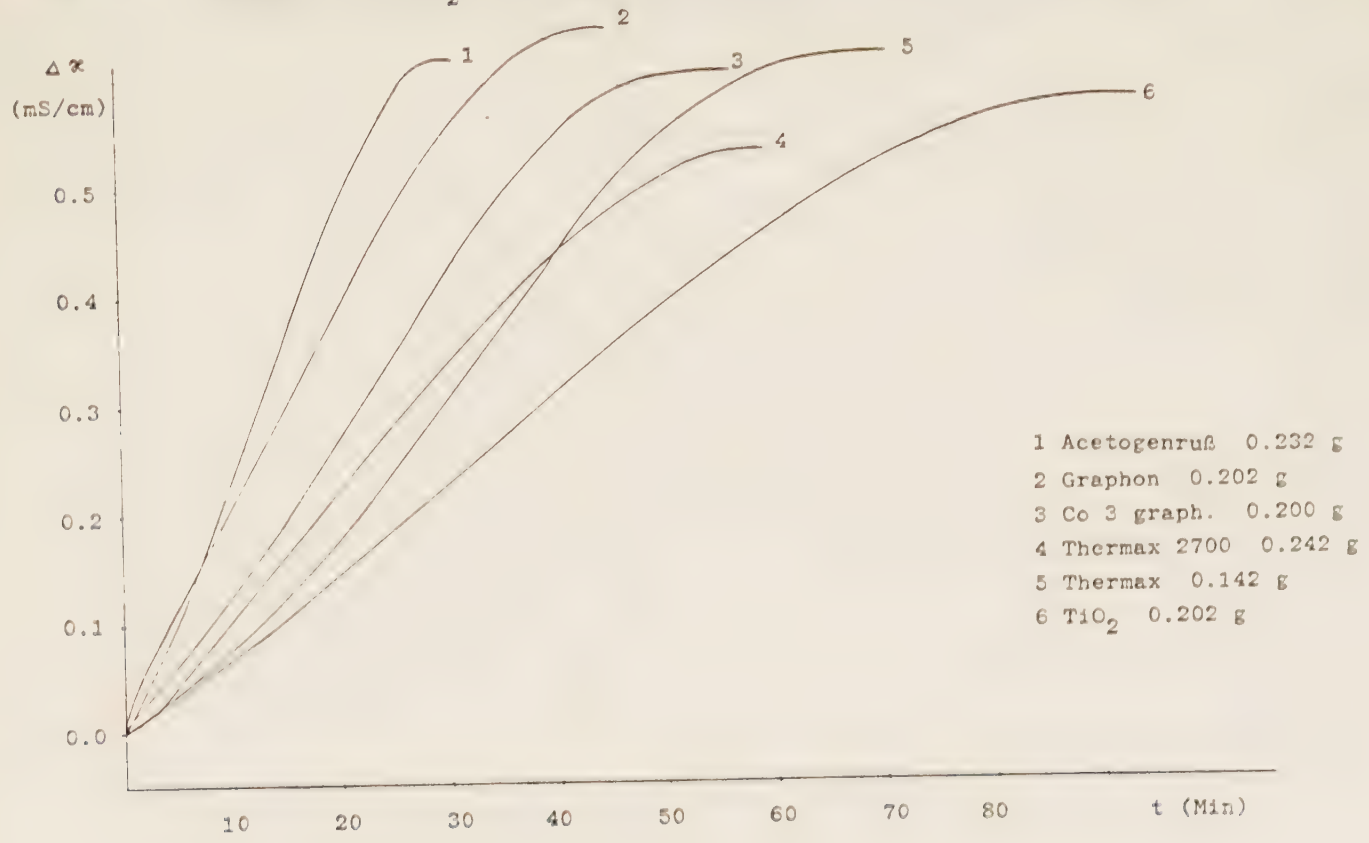
Anhang Abb. 5 Katalyt. Aktivität von A-e-700 bei der Oxidation von SO_2 in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung (vgl. Tab. 7).



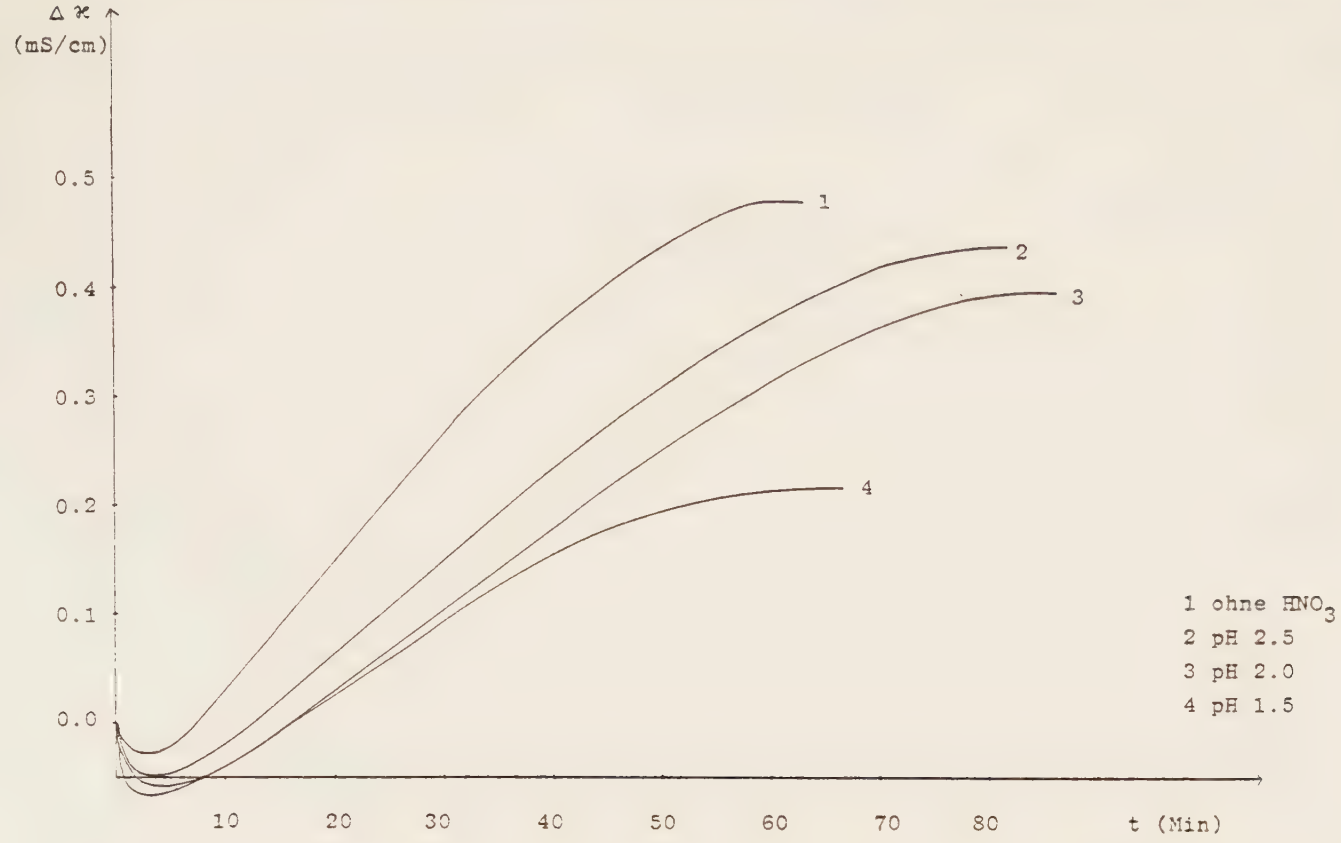
Anhang Abb. 6 Katalyt. Aktivität verschiedener Metallchelatkomplexe auf Acetogenruß KT bei der Oxidation von SO_2 (vgl. Tab.17).



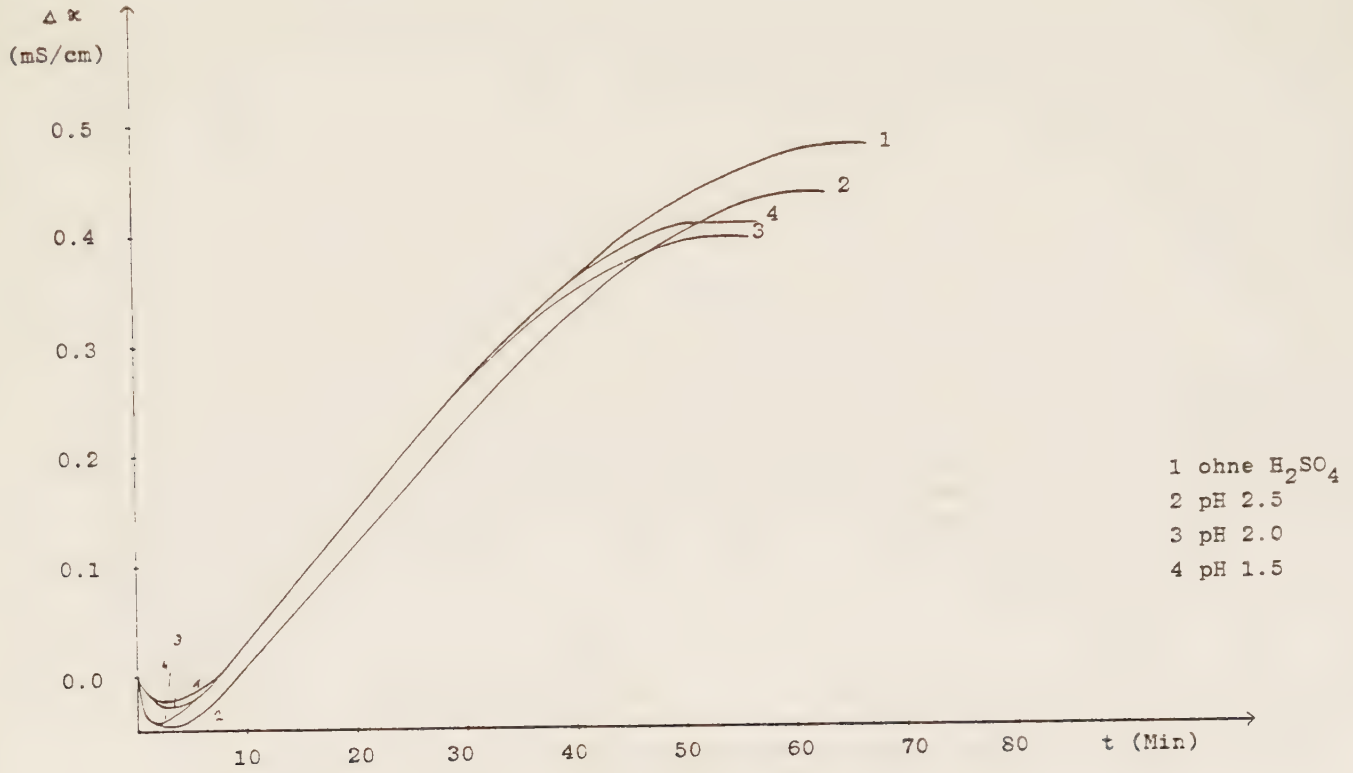
Anhang Abb. 7 Katalyt. Aktivität von CoTAA auf verschiedenen Trägermaterialien bei der Oxidation von SO_2 (vgl. Tab.13).



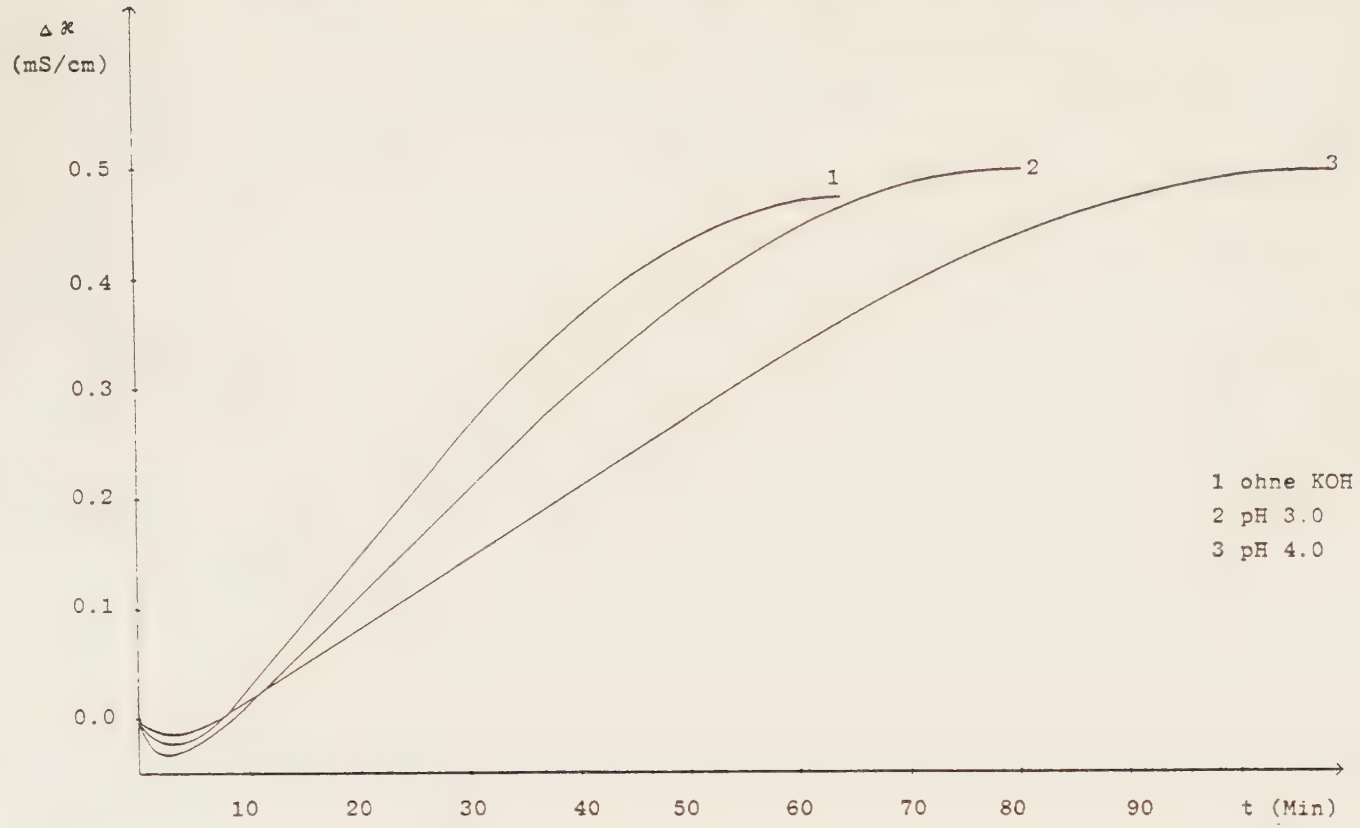
Anhang Abb. 8 Einfluß des pH-Wertes auf die katalyt. Oxidation von SO_2 mit A-e-700 als Katalysator in Gegenwart von HNO_3 (vgl. Tab. 8).



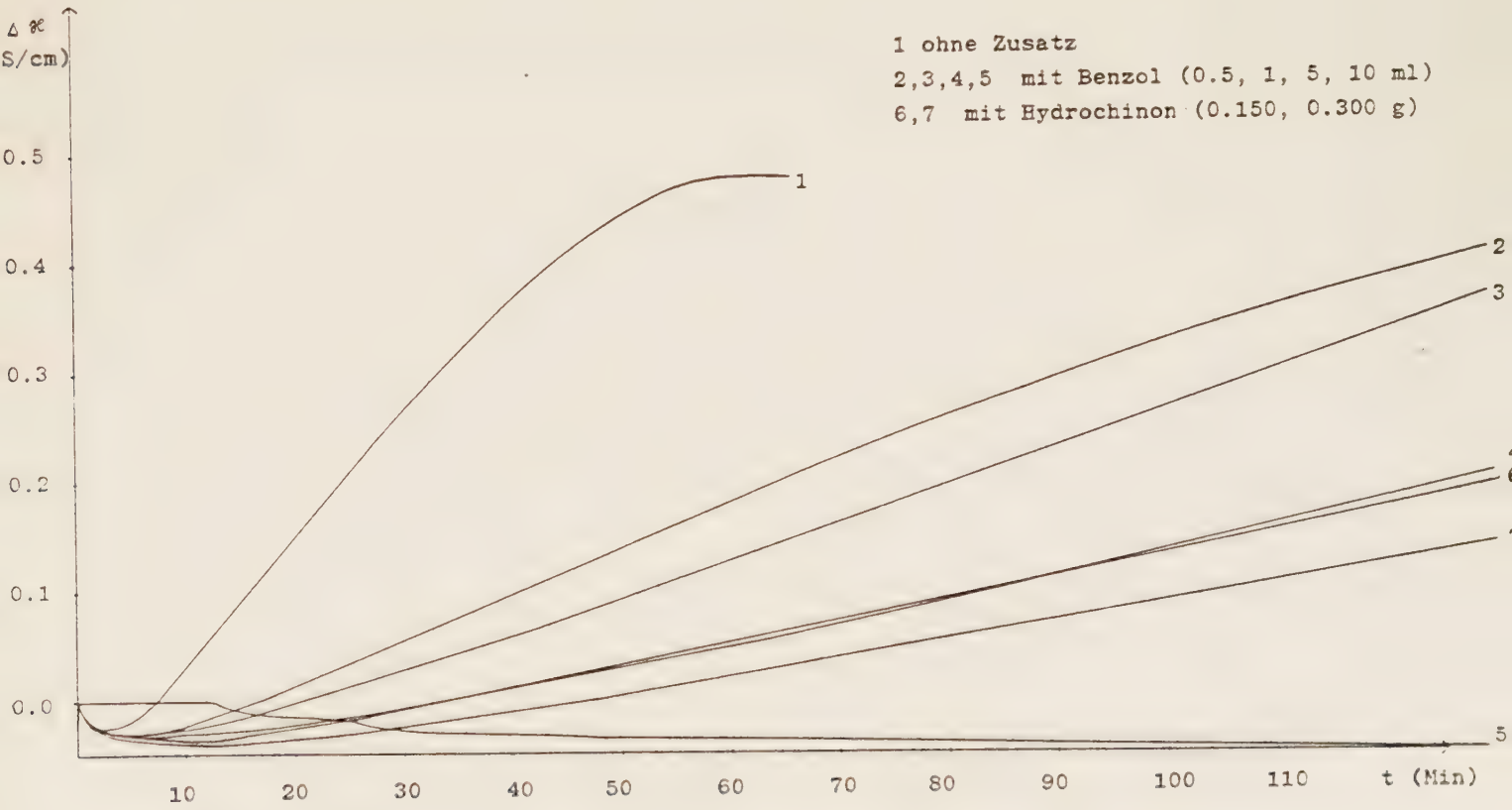
Anhang Abb. 9 Einfluß des pH-Wertes auf die katalyt. Oxidation von SO_2 mit A-e-700 als Katalysator in Gegenwart von H_2SO_4 (vgl. Tab. 8).



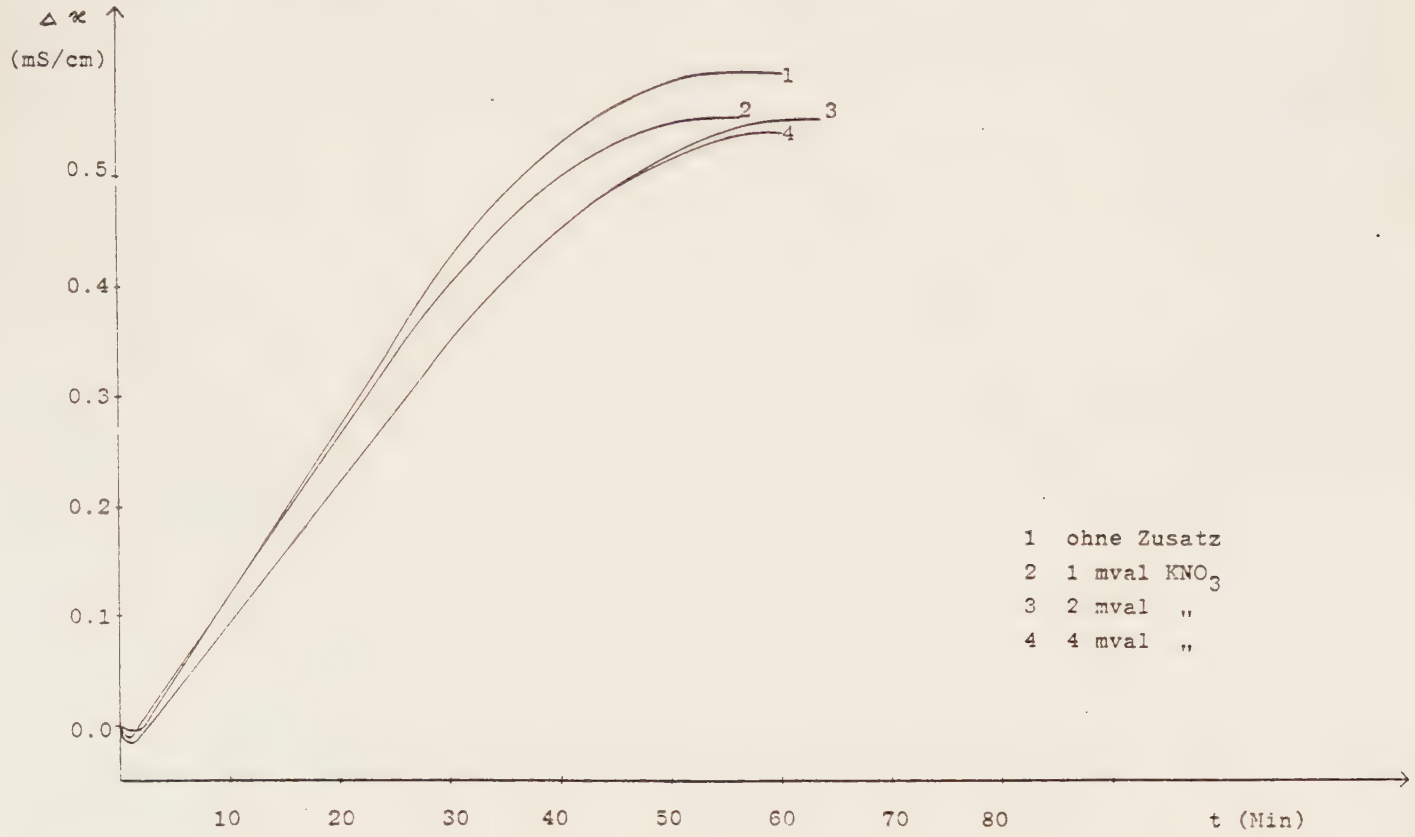
Anhang Abb. 10 Einfluß des pH-Wertes auf die katalyt. Oxidation von SO_2 mit A-e-700 als Katalysator in Gegenwart von KOH (vgl. Tab. 8).



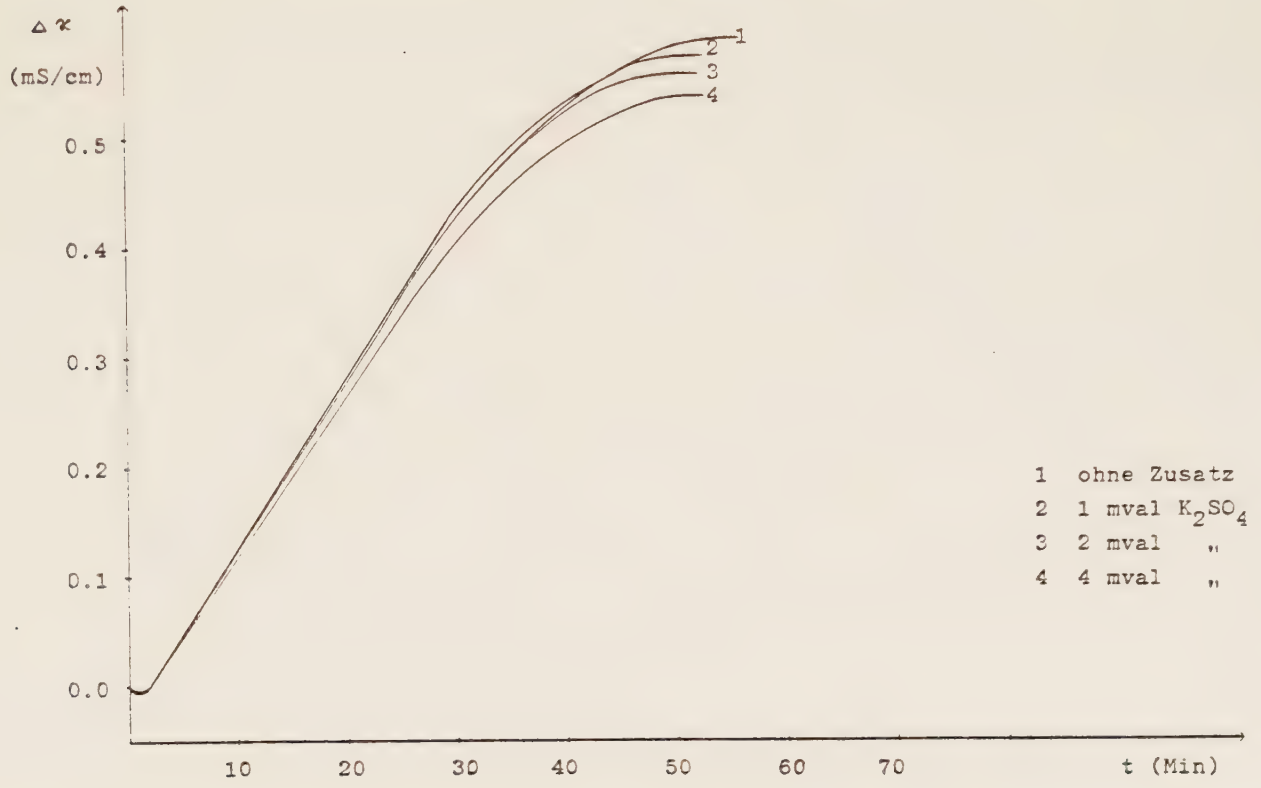
Anhang Abb. 11 Vergiftung der Oxidationsreaktion von SO_2 mit A-e-700 als Katalysator durch Zusatz organischer Stoffe (vgl. Tab. 10).



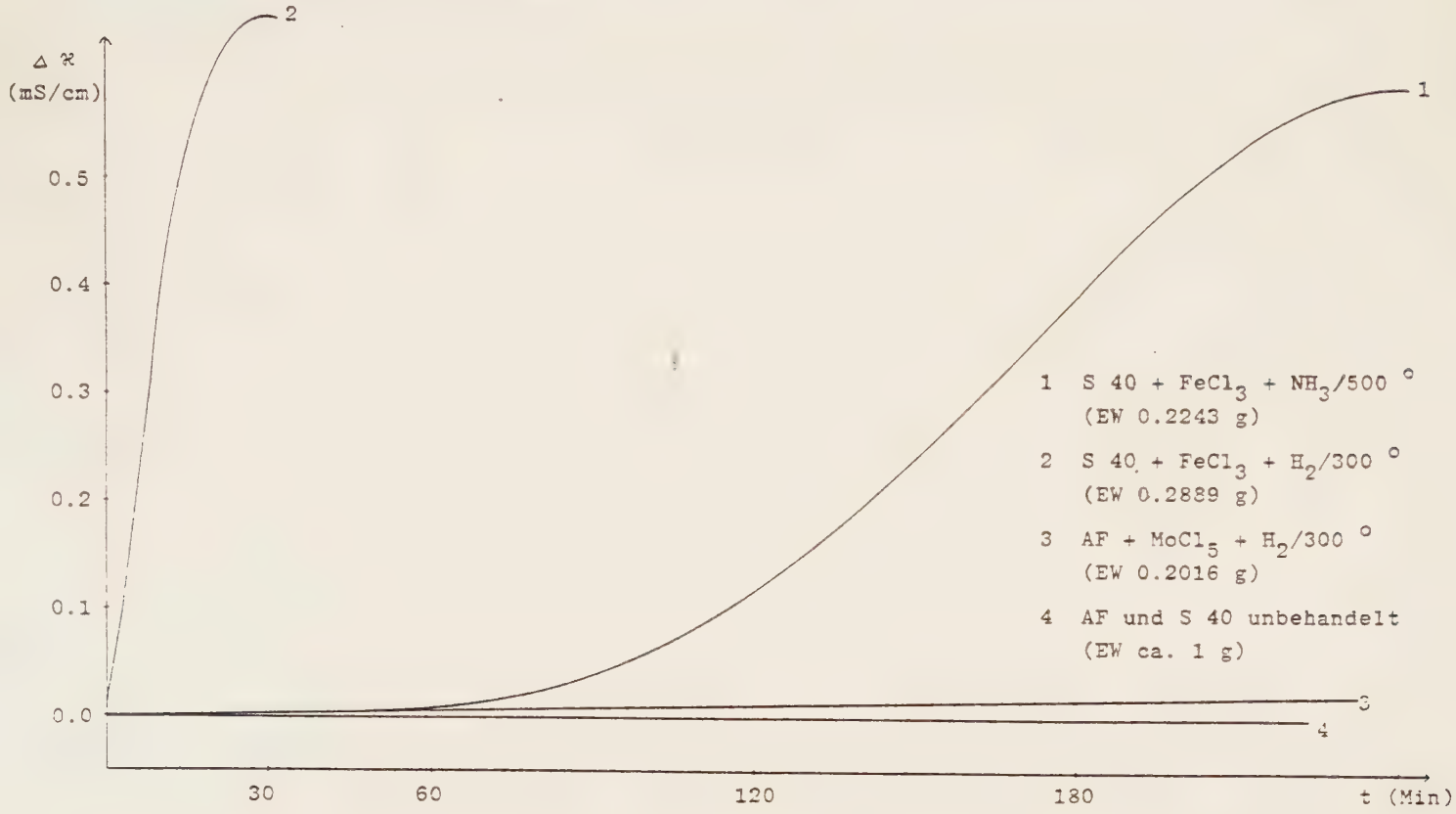
Anhang Abb. 12 Vergiftung der Oxidationsreaktion von SO_2 mit A-HCl-800 als Katalysator durch Zusatz von KNO_3 (vgl. Tab. 11).

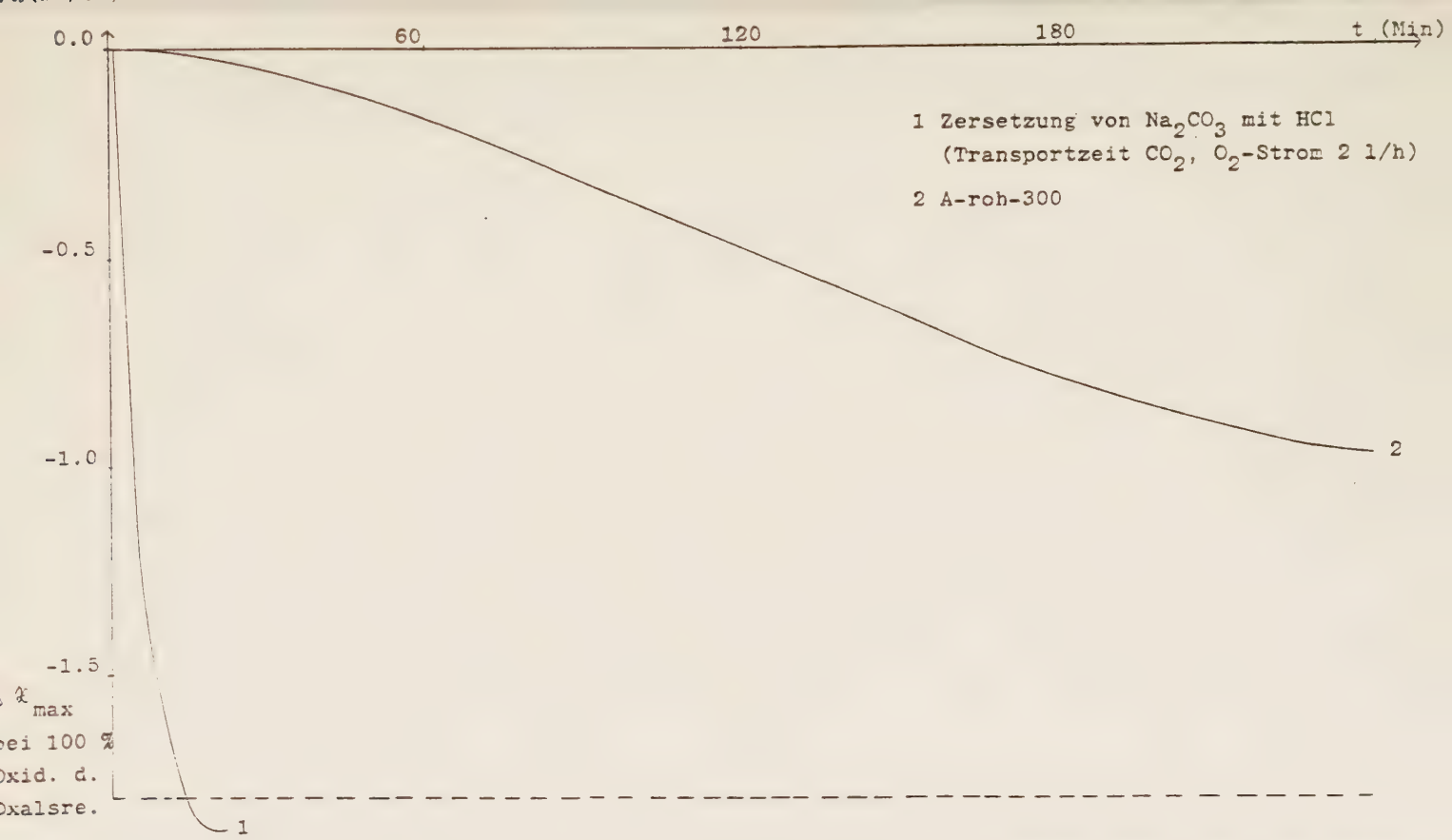


Anhang Abb. 13 Vergiftung der Oxidationsreaktion von SO_2 mit A-HCl-800 als Katalysator durch Zusatz von K_2SO_4 (vgl. Tab. 11).

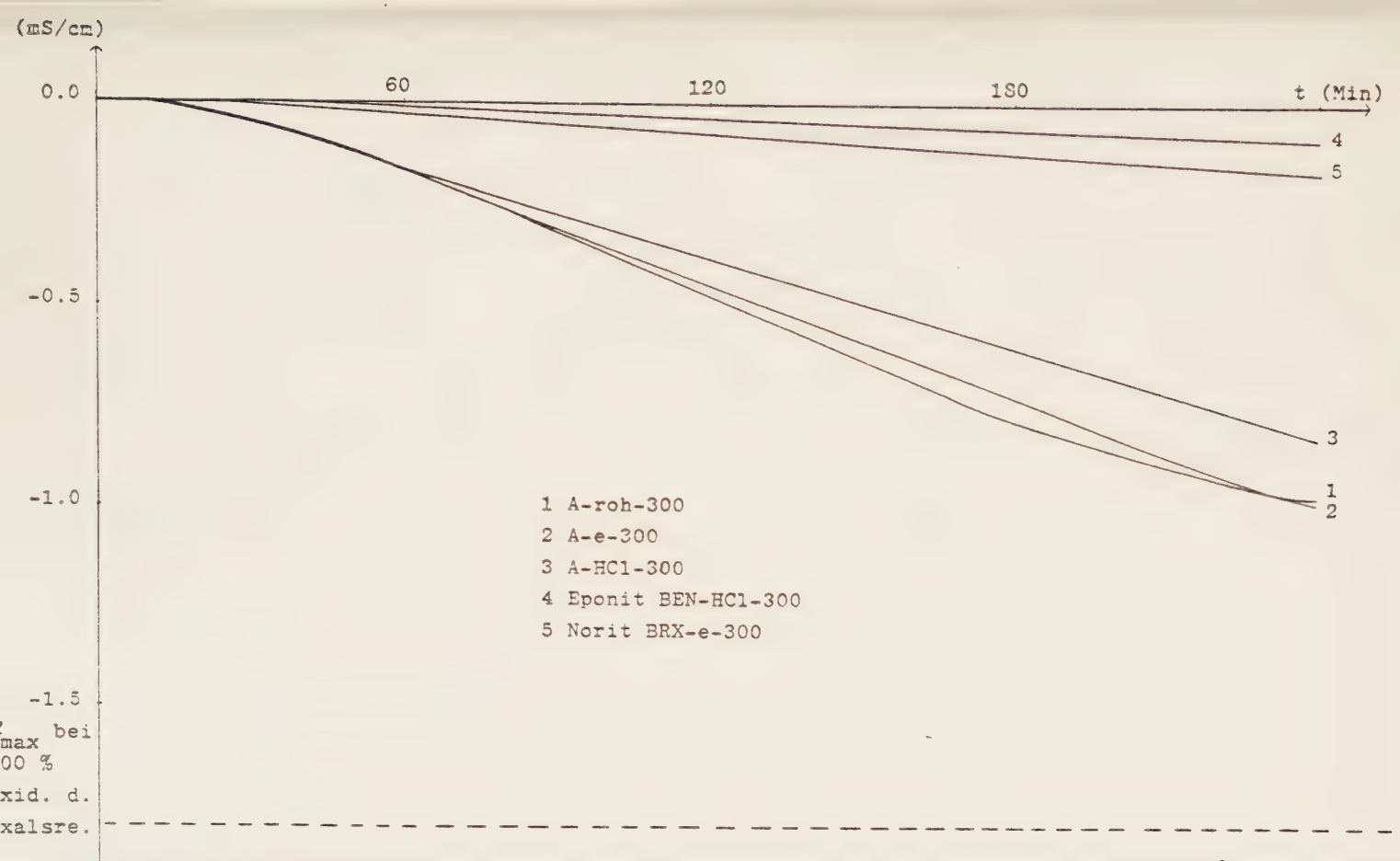


Anhang Abb. 14 Katalyt. Aktivität verschiedenartig dotierten Graphits bei der Oxidation von SO_2 (vgl. Tab. 14).

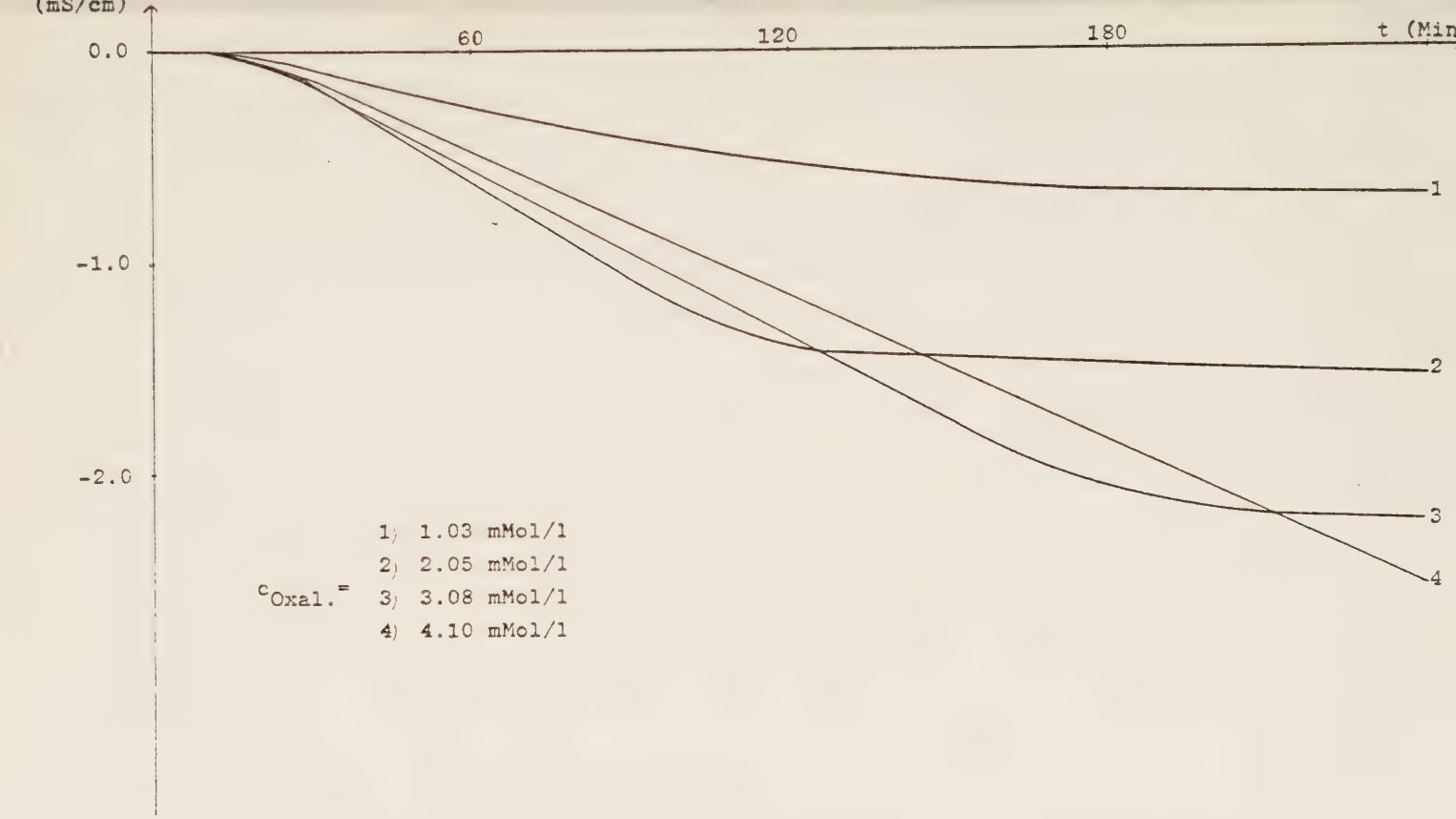




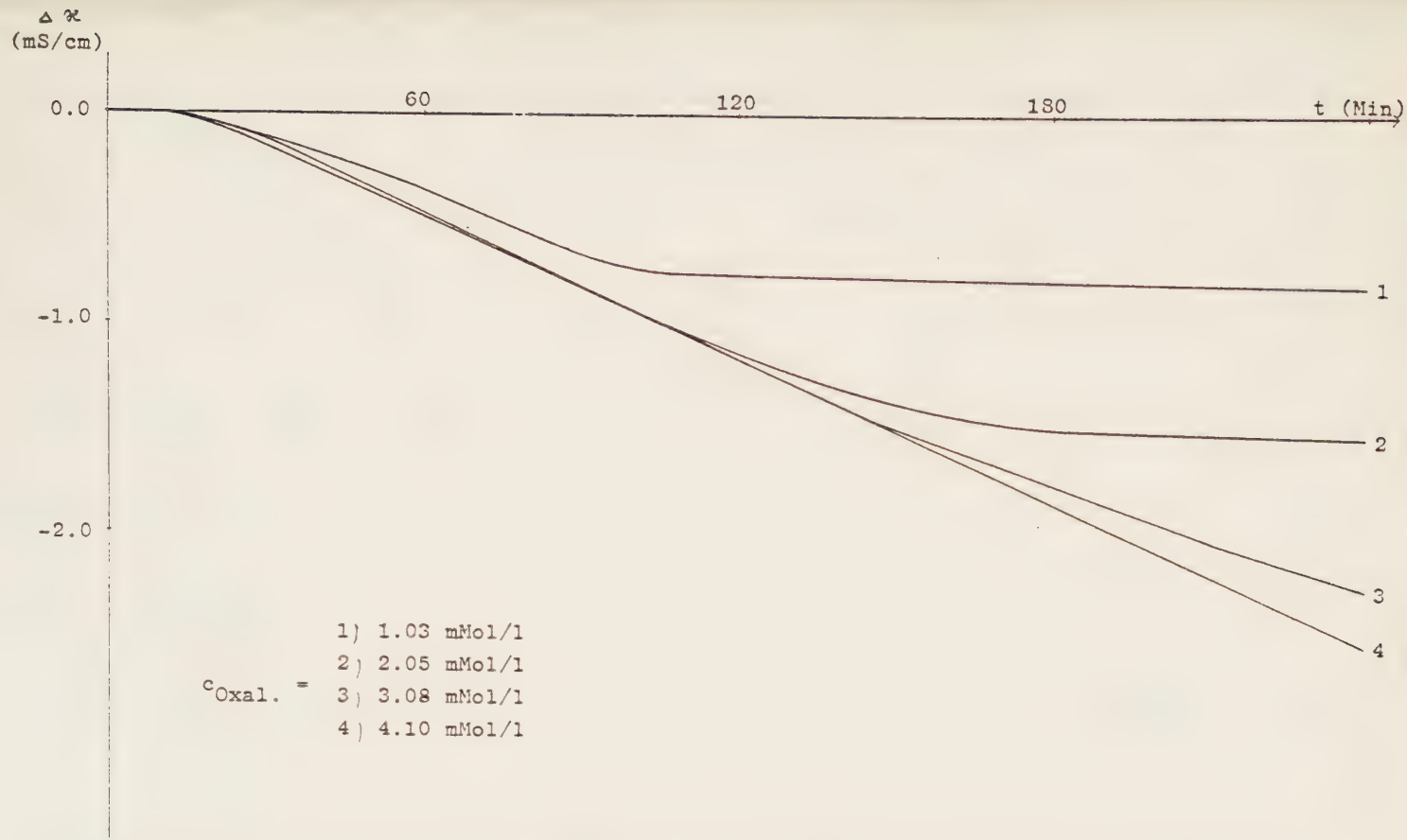
Anhang Abb. 15 Typischer Verlauf der Leitfähigkeitsabnahme einer $Ba(OH)_2$-Lösung bei der Oxidation von 2 x 10^{-3}m Oxalsäure und Einleiten des gebildeten CO_2 in diese Lösung.



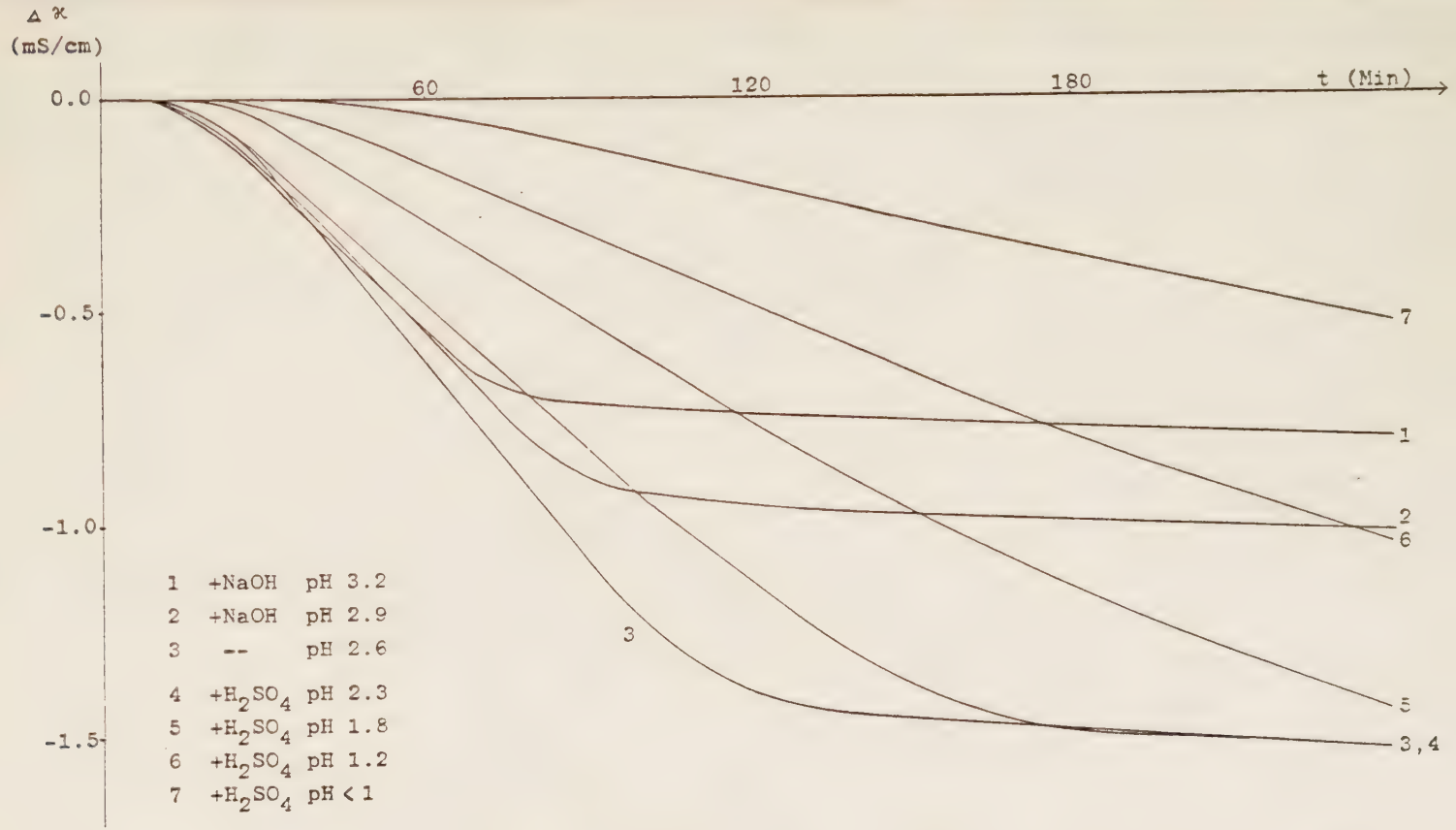
Anhang Abb. 16 Katalyt. Aktivität verschiedener Kohlenstoffe bei der Oxidation von 2 x 10^{-3}m Oxalsäure (vgl. Tab. 15).



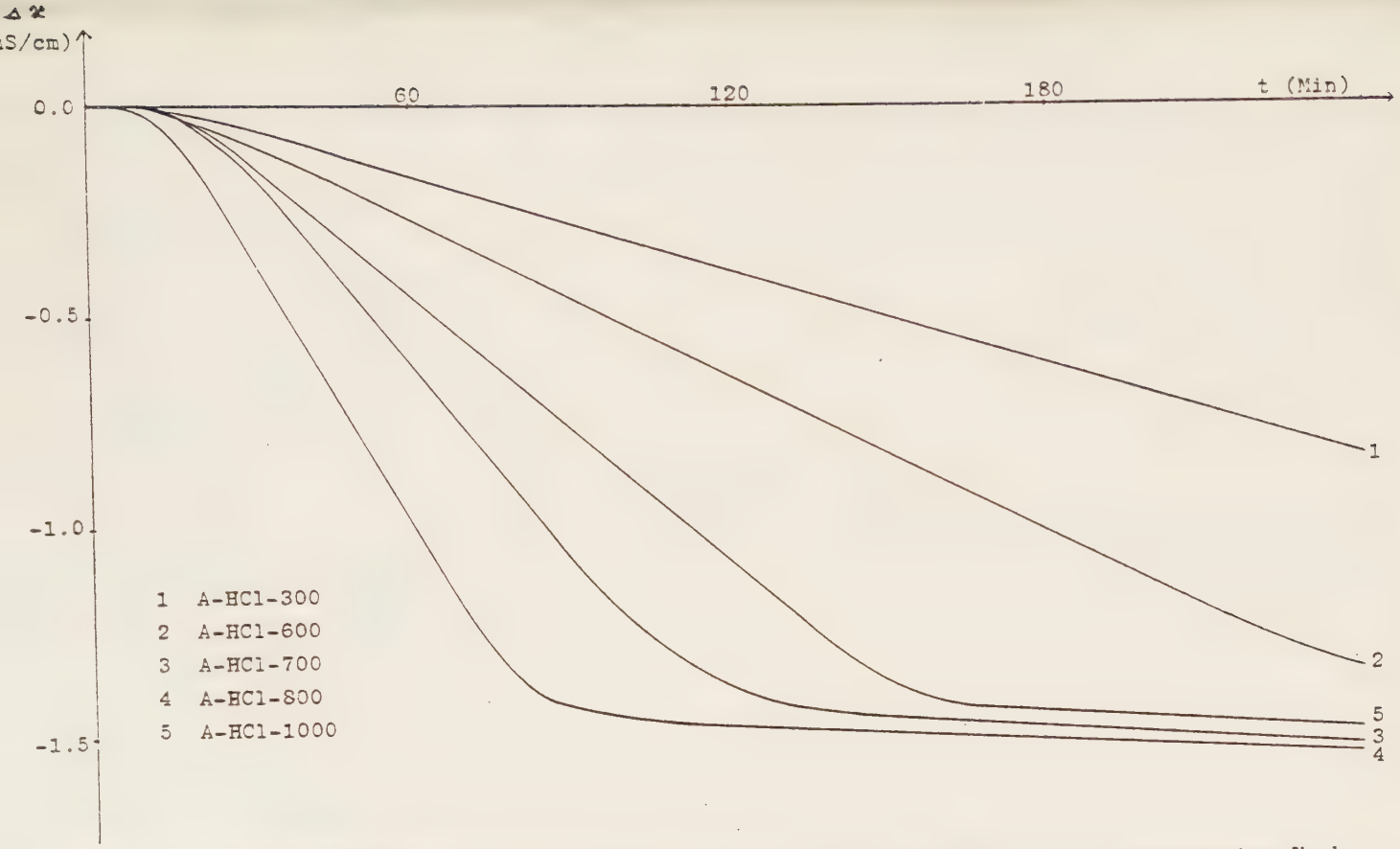
Anhang Abb. 17 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit von ihrer Anfangskonzentrati
mit A-HCl-700 als Katalysator (vgl. Tab. 16).



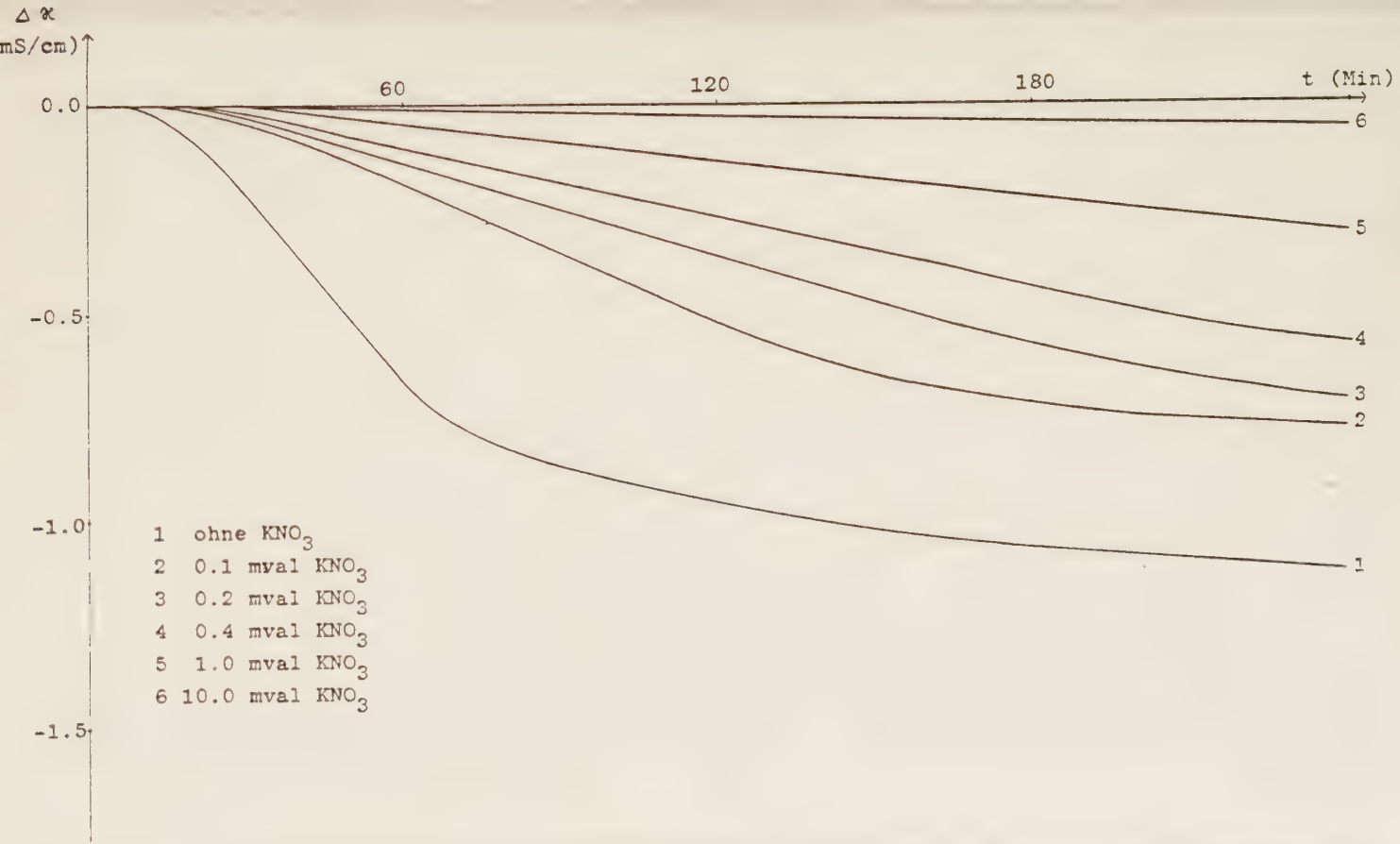
Anhang Abb. 18 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation bei verschiedenen Anfangskonzentrationen aber durch Zugabe von H_2SO_4 gleichem pH-Wert von 2.3 (vgl. Tab. 17). Katalysator A-HCl-700.



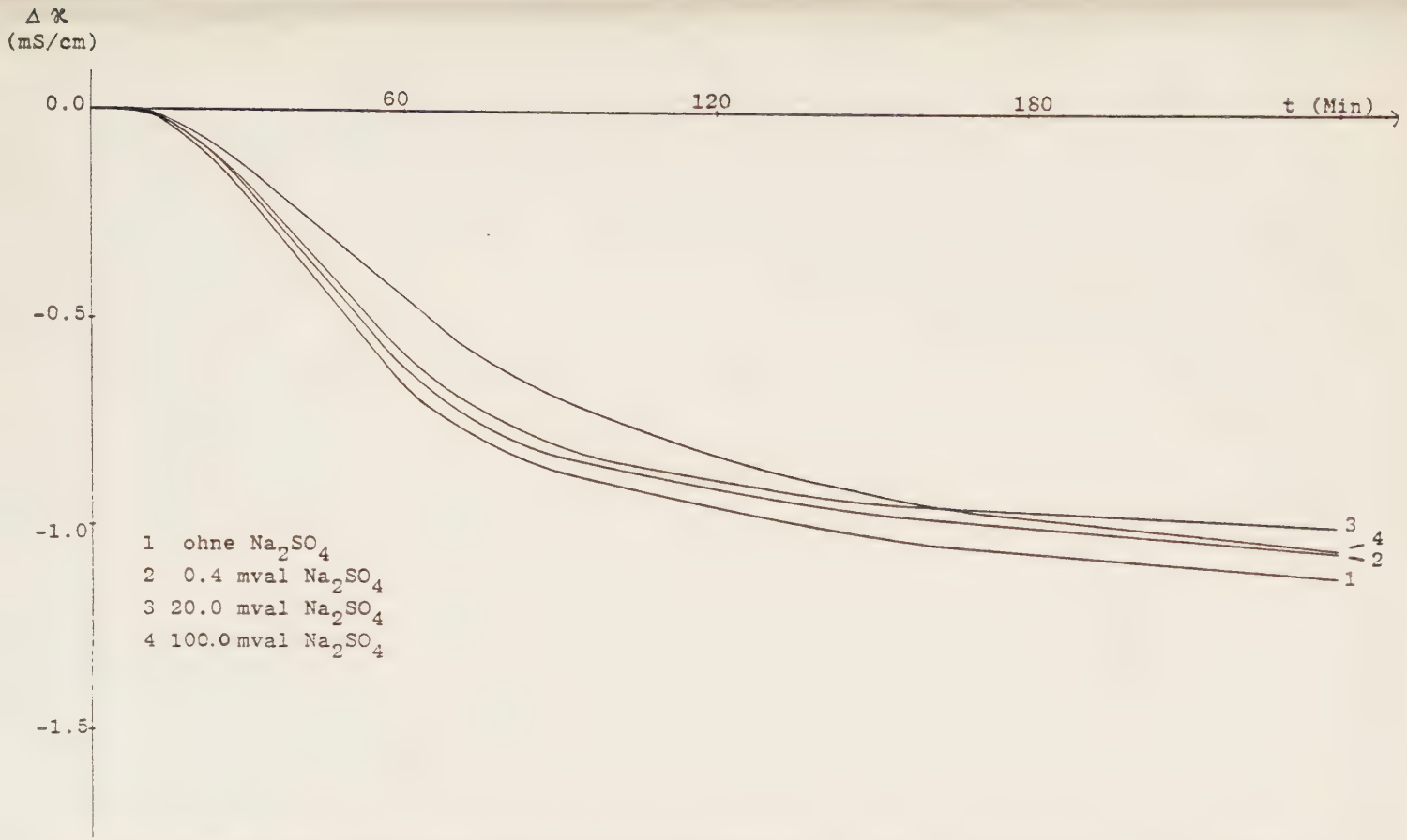
Anhang Abb. 19 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit vom pH-Wert (Zugabe NaOH bzw. H_2SO_4) mit A-HCl-700 als Katalysator (vgl. Tab. 18).



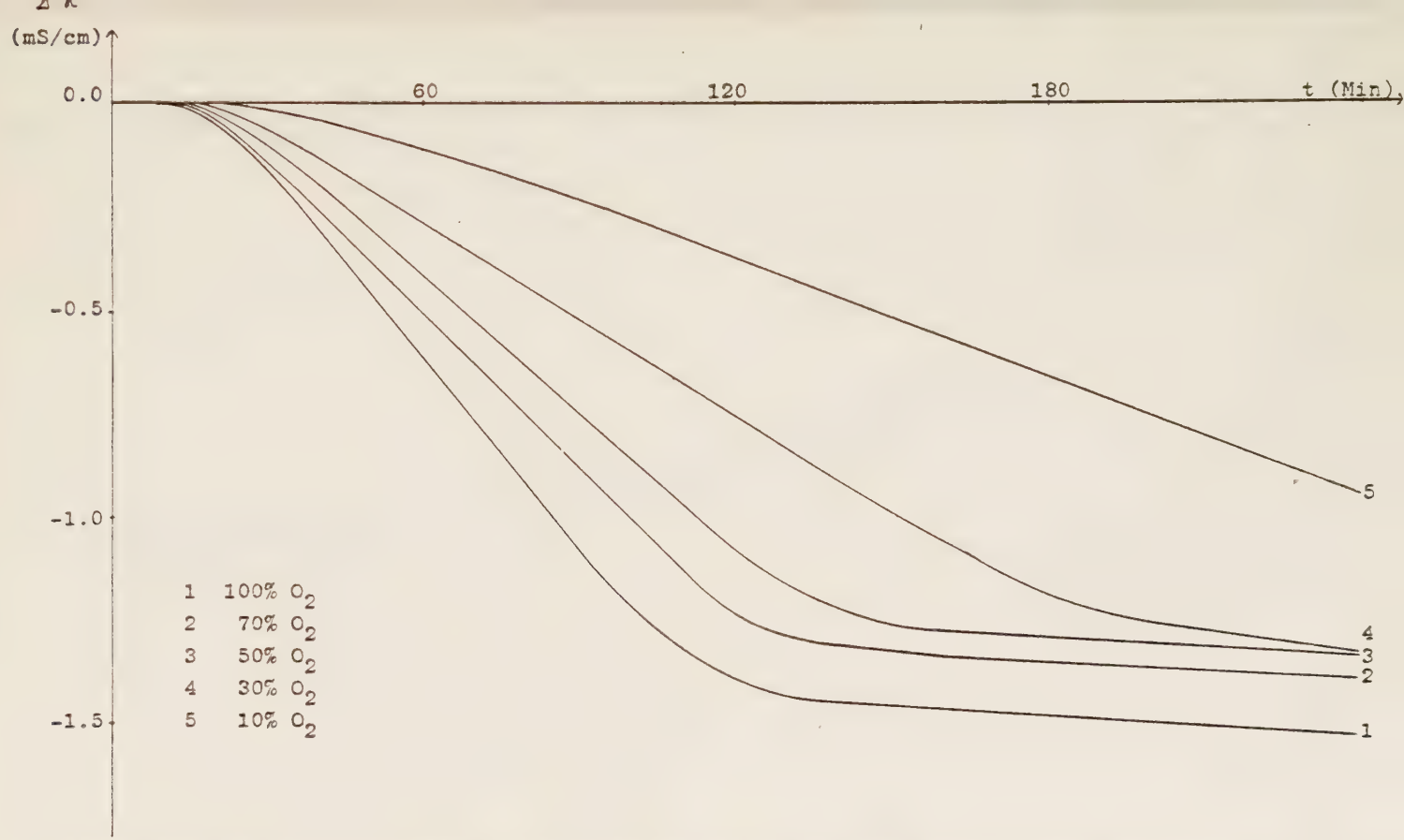
Anhang Abb. 20 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung des Katalysators (vgl. Tab. 19).



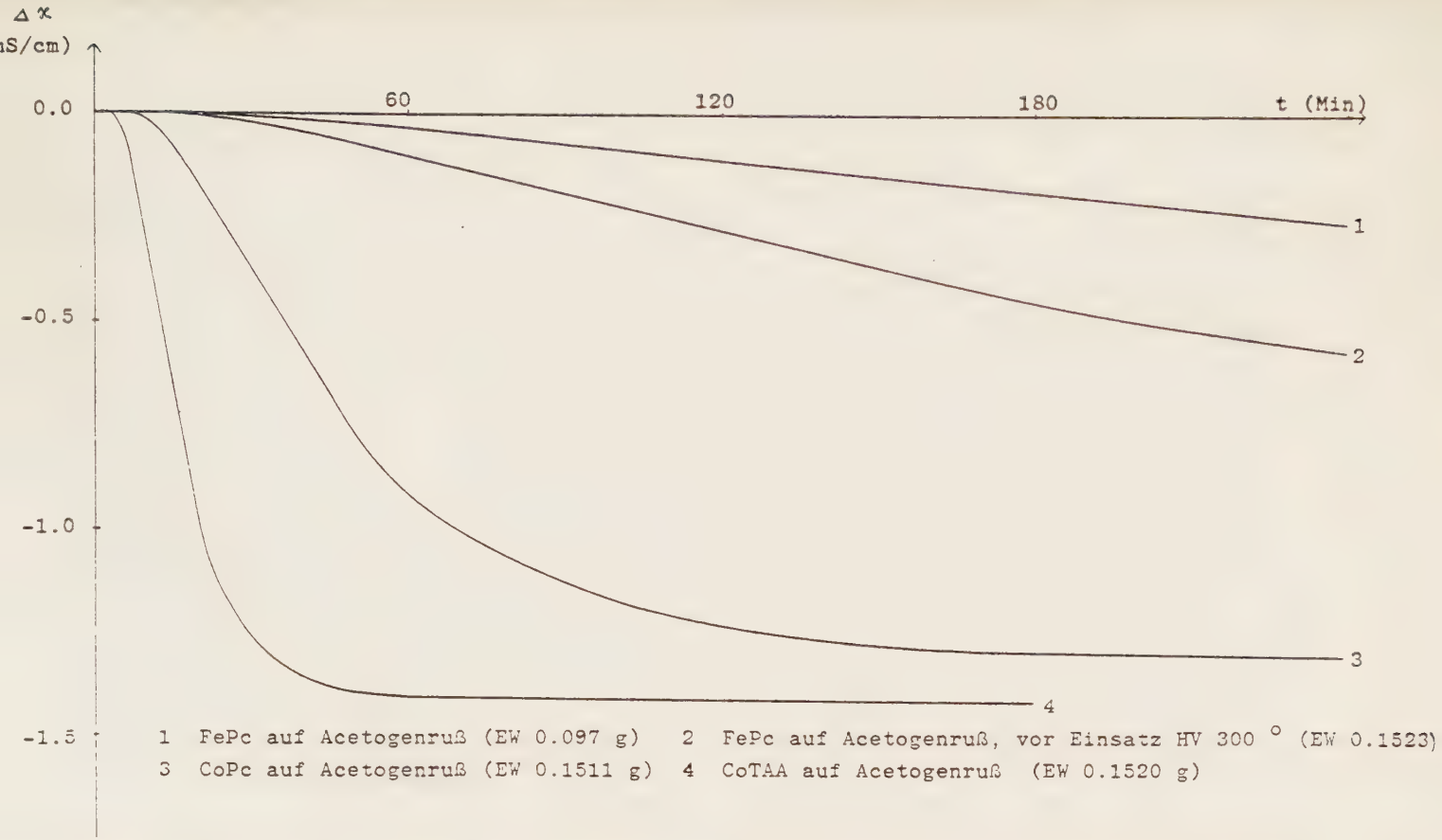
Anhang Abb. 21 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation mit A-e-700 als Katalysator in Gegenwart von KNO_3 (vgl. Tab.21).



Anhang Abb. 22 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation mit A-e-700 als Katalysator in Gegenwart von Na_2SO_4 (vgl. Tab. 21).



Anhang Abb. 23 Geschwindigkeit der Oxalsäureoxidation mit A-HCl-700 als Katalysator in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (vgl. Tab. 23).



Anhang Abb. 24 Katalyt. Aktivität verschiedener Metallchelatkomplexe auf Acetogenruß KT bei der Oxidation von Oxalsäure (vgl. Tab. 25).

V. Literaturverzeichnis

1. G.M. Schwab, J. Block, Z. Elektrochem. 58 (1954) 756.
2. C. Wagner, K. Hauffe, Z.Elektrochem. 44 (1938) 172; 45 (1939) 409.
3. G.M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 689.
4. K. Hauffe, Angew. Chem. 68 (1956) 776.
5. K. Hauffe, Angew. Chem. 67 (1955) 189.
6. Th. Wolkenstein, Advances Catalysis 12 (1960) 189.
7. K. Hauffe, H.J. Engell, Z. Elektrochem. 56 (1952) 366; 57 (1953) 762; 57 (1953) 773.
8. P. Aigrain, C. Dugas, Z. Elektrochem. 56 (1952) 363.
9. C.A.B. Garrett, J. Chem. Physics 33 (1960) 966.
10. H.S. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 108 (1952) 105.
11. J. Eckell, Z. Elektrochem. 39 (1933) 433.
12. E.H. Taylor, Advances Catalysis 19 (1969) 1.
13. F. Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie, Verlag Urban und Schwarzenberg, München (1963), Bd. 14, S. 793.
14. J.R. Townsend, S. Ergun, Carbon 6 (1968) 19; S. Ergun, Carbon 6 (1968) 141.
15. W. Ruland, Acta. Cryst. 18 (1965) 992.
16. R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Bau, J. Appl. Crystallogr. 1 (1968) 1.
17. P.A. Marsh, A. Voet, T.J. Mullens, L.D. Price, Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 470.
18. H.P. Boehm, Farbe und Lack 79 (1973) 419.
19. A.J. Lindsay, M.A. Phillips, D.S. Wilkinson, Chem. and Ind. 1958, 1365.
20. F. Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1977), Bd. 14 S. 620.
21. H.P. Boehm, E. Diel, Z. Elektrochem. 66 (1962) 642.

22. H.P. Boehm, E. Diel, W. Heck, R. Sappok, Angew. Chem. 76 (1964) 742.

23. M. Voll, Dissertation, Universität Heidelberg (1967).

24. M. Voll. H.P. Boehm, Carbon 9 (1971) 481.

25. G.W. Heise, E.A. Schuhmacher, Trans. Electrochem. Soc. 62 (1932) 383.

26. W.G. Berl, Trans. Electrochem. Soc. 83 (1943) 253.

27. H. Böhm, Wiss. Ber. AEG Telefunken 43 (3/4) (1970) 241.

28. H. Böhm, Chem. Ing. Technik 39 (1967) 681.

29. U. Hofmann, W. Lemke, Z. anorg. allgem. Chem. 208 (1932) 194.

30. G.M. Schwab, F. Lober, Z. phys. Chem. A 186 (1940) 321.

31. B.R. Puri, K.C. Kalra, Indian. J. Chem. 5 (1967) 638.

32. U. Hofmann, G. Ohlerich, Angew. Chem. 62 (1950) 16.

33. J.B. Firth, F.S. Watson, J. Chem. Soc. 123 (1923) 1750.

34. J.B. Firth, F.S. Watson, Trans. Faraday Soc. 20 (1924) 370.

35. J.B. Firth, F.S. Watson, J. Phys. Chem. 29 (1925) 987.

36. E.C. Larson, J.H. Walton, J. Phys. Chem. 44 (1940) 70.

37. G. Brinkmann, Angew. Chem. 61 (1949) 378.

38. G. Brinkmann, Kolloid-Z. 123 (1951) 116.

39. V.A. Garten, K. Eppinger, D.E. Weiss, Austr. J. Appl. Sci. 7 (1956) 148.

40. A.S. Fomenko, J.L. Gankina, T.M. Abramova C.A. 56 (1962) 10975 f (Kinetika i Kataliz 2 (1961) 732)

41. B.R. Puri, K.C. Kalra, Carbon 9 (1972) 313.

42. R.N. Smith, A.J. Miles, S.F. Watkins, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2553.

43. B.R. Puri, K.C. Kalra, Indian J. Chem. 7 (1969) 149.

44. C.F. Calvert, J. Chem. Soc. 20 (1867) 293.

45. O. Warburg, Biochem. Z. 119 (1921) 134; 136 (1923) 262; 152 (1924) 191.

46. O. Warburg, Naturwissenschaften 11 (1923) 159.

47. O. Warburg, E. Negelein, Biochem. Z. 113 (1921) 257.

48. O. Warburg, W. Brefeld, Biochem. Z. 145 (1924) 461.

49. E.K. Rideal, W.M. Wright, J. Chem. Soc. 127 (1925) 1347; 1926, 1813; 1926, 3182.

50. J.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 4473.

51. B. Hocke, H. Wittbold, Galvanotechnik 61 (1970) 468.

52. A. Engelhardt, U. Motschmann (I.G. Farben AG), Deutsche Patenschrift 447757 (1927).

53. Farbenfabriken Bayer, Deutsche Patentschrift 338829 (1921).

54. Farbenfabriken Bayer, Deutsche Patentschrift 398171 (1924).

55. O.C. Cariaso, P.L.Jr. Walker, Carbon 13 (1975) 233.

56. F.D. Oeste, Carbon 15 (1977) 225.

57. M. Steijns, P. Mars, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 16 (1977) 35.

58. Y. Iwasawa, S. Ogasawara, J. Catalysis 46 (1977) 132.

59. Pintsch Bamag AG, Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1285457 (1965).

60. Takeda Chemical Industries, Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2352790 (1973).

61. T. Ishikawa, K. Inone, S. Suzuki, C.A. 72 (1970) 71041 m (Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1969) 2488).

62. J. Siedlewski, Int. Chem. Eng. 5 (1965) 297; 5 (1965) 608.

63. O.K. Davtyan, Yu.A. Tkach, Zhur. Fiz. Khim. 35 (1961) 992.

64. O.K. Davtyan, B.A. Manakin, E.G. Misyuk, C.A. 56 (1962) 10963 e (Nauch. Ezhegodnik Odessk. Gosudarst. Univ., Khim. Fak. 2 (1961) 113).

65. G. Bewer, Dissertation, Universität München (1975).

66. H.J. Kuhn, Dissertation, Universität Heidelberg (1968).

67. B. Tereczki, Dissertation, Universität München (1979).

68. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

69. R. Haul, P. Dümbgen, Chem. Ing. Techn. 35 (1963) 586.

70. Arbeitskreis Kohlenstoff der D.K.G. Ausschuß, "Charakterisierung und Nomenklatur von Kohlenstoff" Entwurf zur Arbeits-Vorschrift AKA 6.

71. Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1953), Bd. 2 Analytische Methoden S. 238.

72. E. Stumpp, W. Rüdorff, Z. Elektrochem. 66 (1962) 648.

73. E. Stumpp, Z. anorg. allgem. Chem. 337 (1965) 285.

74. S. Mrozowski, Phys. Rev. 77 (1950) 838.

75. S. Mrozowski, Phys. Rev. 85 (1952) 609; Errata Phys. Rev. 86 (1952) 1056.

76. E.A. Kmetko, Phys. Rev. 82 (1951) 456.

77. S. Mrozowski, J. Chem. Phys. 21 (1953) 492.

78. S. Mrozowski, Carbon 9 (1971) 97.

79. N.F. Mott, Advances in Physics 16 (1967) 49.

80. E. Diehl, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt (1964).

81. K. Schanz, Dissertation, Universität Heidelberg (1971).

82. R. Kurth, Diplomarbeit, Universität München (1974).

83. H. Jahnke, M. Schönborn, Compt. Rend. III Journées Internationales d'Étude des Piles a Combustible, p. 60, Brüssel (1969).

84. F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H.Hiller, R. Polster, Z. Naturforsch. 28 a (1973) 1009.

85. F. Beck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 355.

86. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Top. Curr. Chem. 61 (1976) 133.

87. M. Zuckmantel, Zulassungsarbeit, Universität München (1977).

88. Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Cleveland (1974), 55 th Edition.

89. R. Dulon, Chim. Ind. (Paris) 54 (1945) 396.

90. G.M. Schwab, Handbuch der Katalyse, Vol. V (1957) 332.

91. R. Müller, Diplomarbeit, Universität München (1975).

92. K. Fredenhagen. G. Cadenbach, Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926) 249.

93. W. Rüdorff, E. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. 277 (1954) 156.

94. F.R.M. McDonnell, R.C. Pink, A.R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. 1951, 191.

95. R. Schlögl, Diplomarbeit, Universität München (1979).

96. W.C. Bray, F.L. Hunt, J. Am. Chem. Soc. 33 (1911) 781.

97. H. Falkenhagen, W. Fischer, Physik, Z. 33 (1932) 941; 34 (1933) 593.

98. L. Onsager, R.M. Fuoss, J. Phys. Chem. 36 (1932) 2685.

99. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, No. 30 Barium Ergänzungsband, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1960), S. 293.

100. V.A. Garten, D.E. Weiss, Rev. Pure Appl. Chem. 7 (1957) 69.

101. A. Clauss, H.P. Boehm, U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290 (1957) 35.

102. M.L. Dzurus, G.R. Hennig, J. Chem. Phys. 27 (1957) 275.

103. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, No. 3 Sauerstoff, Lfg. 7, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1966).

104. K. Goßner, H. Bischof, J. Catal. 32 (1974) 175.

105. G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Mat. Sci. Eng. 31 (1977) 235.

106. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, No. 9 Schwefel, Teil B Lfg. 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1960) S. 397 ff.

Lebenslauf

5.9.1947	in München geboren als einziges Kind der Sekretärin Ilse Kurth
1953 - 1957	Besuch der Volksschule an der Amalienstraße
1957 - 1967	Gisela - Gymnasium in München
1967	Reifeprüfung
Wintersemester 1967/68	Immatrikulation an der Ludwig - Maximilians - Universität München, Fach Chemie
Januar 1970	Diplom - Chemiker - Vorprüfung
Juni 1973	Diplom - Chemiker - Hauptprüfung
Juli 1973 - Juli 1974	Diplomarbeit in München unter der Anleitung von Professor Dr. H.P. Boehm mit dem Thema "Kohlenstoff als Katalysator"
seit Juli 1974	Doktorarbeit zum gleichen Thema
Juli 1973 September 1974	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
seit Oktober 1974	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am gleichen Institut
22.5.1970	Eheschließung mit Frl. Wilma Wottawa aus München
8.9.1978	Geburt unserer Tochter Verena Susanne